

А. 28

1948

Н.Е. АДАДУРОВ

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

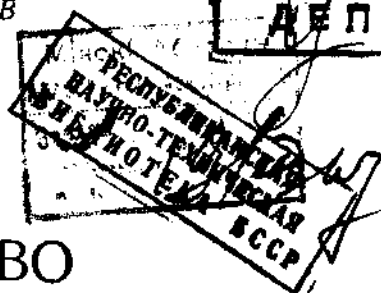
661.56
A28

МАЙ 1957

Зернохранилище
Ленинградский завод
27.7.351. А. Петров

Проф. И. Е. АДАДУРОВ

Д Е П



~~661.2~~
~~A28~~
~~661.2~~
~~A28~~

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Часть I

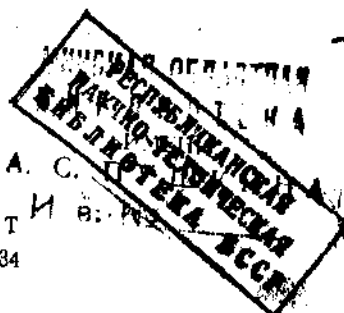
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

46000

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР



ОНТИ-ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1934



354

Б-75

Книга проф. Аладурова „Производство азотной кислоты“ выходит в двух частях. В первой части излагаются методы получения азотной кислоты контактным окислением аммиака из окислов азота и под давлением, а также концентрирование азотной кислоты. Книга предназначена для студентов ВТУЗов, специализирующихся по технологии азотной кислоты.

И. Е. Ададунов
ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
ОНТИ. Химтеорет. Ленинград. 1935.
ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
11	8 снизу в первой колонке таблицы	0	19
15	7 снизу	сплава 990/0 платины и 10/0 иридия	Сплава 990/0 платины и 10/0 иридия
18	15 сверху	76,6 вес. час. золота	76,6 вес. час. золота
61	21 снизу	Толщина . . . 0,02 мм	Толщина 0,02 мм
88	5 сверху	. . . $w^{-0,79}_{\beta_t}$	. . . $w^{0,79}_{\beta_t}$
89	6	. . . $4,0^{-0,79} \cdot 0,086 =$	. . . $4,0^{0,7} \cdot 0,086 =$
89	10 снизу	$Q' = (6 + 4,25) \cdot (280 - 30) \cdot 0,727 = 3450 \text{ б. кал.}$	$Q' = (6 + 4 \cdot 3,25) \cdot (280 - 30) \cdot 0,727 = 3450 \text{ б. кал.}$
90	4 сверху	. . . $w^{-0,79}_{\beta_t}$	. . . $w^{0,79}_{\beta_t}$
90	13	. . . $2,58^{-0,79} \cdot 0,135 =$	. . . $2,58^{0,79} \cdot 0,135 =$
115	7 снизу	$\lg z = \frac{(900 + 273)}{-282} =$ $= -4,17 = 5,83$	$\lg z = \frac{(900 + 273)}{-282} =$ $= -4,17 = 5,83$
116	2 сверху	$z = \frac{11 \text{ md}}{w_{\text{дейст.}} 100}$	$z = \frac{1,1 \text{ md}}{w_{\text{дейст.}} 100}$
116	4	$w = \frac{w_{\text{дейст.}} 100}{1,1 d}$	$m = \frac{z w_{\text{дейст.}} 100}{1,1 d}$
116	примечание	химико-технического	химико-технологического
144	16—17 снизу	второй степени окисления NO ₂ не существует	второй степени окисления — NO ₂ , не существует
164	7 сверху	при 45° K _p = 0,6705 — — 3,362 C° N ₂ O	при 45° K _p = 0,6705 — — 3,362 C° N ₂ O ₄
168	13	произведенное подробное исследование	производившие подробное исследование
176	19	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
181	12	составит $10 \cdot \frac{95}{100} = 95$ молей	составит $10 \cdot \frac{95}{100} = 9,5$ молей
191	12	остающегося при заполнении башин	остающегося свободным при заполнении башни
195	11 снизу в последней графе таблицы	Исходный газ	Отходящие газы
196	1—2 сверху в последней графе таблицы	Исходный газ	Отходящие газы

		Продолжение	
Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
215	2 и 7 сверху	аммонийная селитра	аммиачная селитра
224	подпись под рис. 121	установка	установки
245	6 сверху	кольца Рашига (50×60) мм	кольца Рашига (50×50) мм
247	19	кольца Рашига, имеющие поверхность 50×50 мм = = 0,0157 м ²	кольца Рашига (50×50 мм) имеющие поверхность = = 0,0157 м ²
252	17	змеевиков, расположенных на полках	змеевиков, расположенных на тарелках
260	9	в качестве побочного про- дукта получается азот, всегда имеется	в качестве побочного про- дукта всегда имеется
271	14	что потери увеличиваются	что потери при контакти- ровании увеличиваются
273	14	как следствие компактной	как следствие компактности
278	10	держатся около 92—96%	держатся около 92—93%
279	22	из шести молекул NO	из шести окисляющихся молекул NO
292	17	$\frac{(500-40)-(125-29,3)}{2,3 \lg \frac{500-0}{125-29,3}}$	$\frac{(500-40)-(125-29,3)}{2,3 \lg \frac{500-40}{125-29,3}}$

Всего 32 опечатки; из них: авторских 18, издательских 7, типограф-
ских 7.

ОТ АВТОРА

Предлагаемая вниманию читателей книга является отображением специального курса, читанного для студентов азотчиков на последнем курсе в 1932/33 уч. году в Одесском химико-технологическом институте и в 1933/34 уч. году в Харьковском.

В основу книги легли главы, посвященные азотной кислоте, в читавшемся мной общем курсе химической технологии минеральных веществ (изданного Украинским государственным издательством в 1930 г.) и материалы, собранные как мной, так и моим ассистентом инж. *В. И. Атрощенко*, а также ряд расчетов, произведенных при проработке курса и при курсовом проектировании моими учениками инженерами *Большаковым, И. Лоренц и М. Лоренц, Кононенко и Кондратовым*. При составлении книги был также использован ряд работ, проведенных под моим руководством в научно-исследовательской лаборатории Технологического института. Список использованной литературы, помимо ссылок на отдельных авторов, имена которых приведены в тексте, дан в конце книги. Инженеру *В. И. Атрощенко* я должен здесь принести благодарность за его ценное сотрудничество и участие в составлении книги и выполнении большинства рисунков.

Харьков, май 1934 г.

Профессор *И. Е. Ададуров*

ВВЕДЕНИЕ

В мировую войну 1914—1918 гг. во всех странах, не имевших природных месторождений селитры, производство азотной кислоты пережило тяжелый кризис вследствие блокады немецких подводных лодок, лишивших эти страны сырья для производства азотной кислоты.

В этих странах возникло поэтому стремление сделать свою промышленность азотной кислоты независимой от импорта селитры.

Царская Россия, не имевшая ни природных месторождений селитры, ни азотнокислотной промышленности, оказалась в особенно тяжелом положении и была принуждена искать выхода в разрешении проблемы контактного производства азотной кислоты.

Эта проблема была разрешена и теоретически и практически группой русских ученых и инженеров, выдвинувших в противовес, предложенному англо-норвежскими конторами, проекту завода контактной азотной кислоты свой детально разработанный проект.

В конце 1915 г. были отпущены средства на постройку по этому проекту в Донбассе нашего первого завода контактной азотной кислоты, обошедшегося государству всего лишь 1 940 750 рублей, в то время как осуществление проекта англо-норвежских контор обошлось бы в 12 000 000 рублей.

За девятнадцать лет, прошедших с момента введения в Союзе контактного способа производства азотной кислоты окислением аммиака на платиновой сетке, был внесен целый ряд технологических видоизменений в этот чрезвычайно важный промышленный процесс. Наряду с многими изменениями в конструкции самих контактных аппаратов и абсорбционных установок внесено и в самую технологию процесса два новых принципа, не применявшихся в первоначальных установках и давших возможность в корне изменить громоздкую и занимавшую чрезвычайно большие площади аппаратуру. Эти принципы — применение высоких давлений и глубокого охлаждения — были тем революционизирующим началом, которое, придав производству контактной азотной кислоты высокое техническое совершенство, раз навсегда освободило различные страны от импорта чилийской селитры и сделало новый способ более дешевым, более мощным и отвечающим требованиям современного массового заводского производства.

Победа контактного способа производства азотной кислоты подтвердила предсказание *Парсонса*, одного из творцов применения контактного окисления аммиака, утверждавшего, что при разрешении проблемы каталитического получения азотной кислоты даже в самой Америке все установки, работающие старым ретортным способом, пойдут на слом вследствие:

1) постройки установок синтетического аммиака в Америке и Европе и общего снижения стоимости аммиака, как сырья для производства азотной кислоты;

2) развития производства и применения хромовой стали для башенных конструкций, труб, насосов и т. д., являющихся совершенно стойкими по отношению к азотной кислоте;

3) получения в промышленной практике таких результатов, как 97% для окисления, 99% для абсорбции и 95% для концентрации;

4) проведения процесса окисления при более высоких температурах и увеличения производительности установок более чем вдвое против 1918 г.;

5) легкой перевозки азотной кислоты различной концентрации в бочках и цистернах, сделанных из специальных материалов;

6) удешевления процесса концентрации азотной кислоты;

7) широкого применения усовершенствованного автоматического контроля.

Жизнь внесла в эти, предвиденные *Парсонсом*, обоснования причин широкого развития контактного способа производства азотной кислоты свои коррективы, дав азотной промышленности дополнительное мощное орудие в применении принципов высокого давления и глубокого охлаждения.

В настоящее время, после неудач с установками *Фришера*, в СССР имеется ряд производств, работающих под давлением и построенных в основном по типу *Дюпона*, и нет никакого сомнения, что наша азотная промышленность стоит теперь на уровне передовой техники капиталистических стран, обладающих мощной химической промышленностью. Однако, на достигнутых успехах нельзя останавливаться, помня о том, что только постоянный и неуклонный прогресс как в области научно-исследовательских работ по теории и практике контактного окисления аммиака и адсорбции окислов азота с превращением их в азотную кислоту, так и в области расчетов, конструкций и проектирования азотнокислотной аппаратуры, может нас избавить от импорта сырья, патентов и оборудования.

Проблема полной самостоятельности и независимости производства азотной кислоты в Союзе требует величайшего внимания как при подготовке кадров производственников, конструкторов и исследователей, так и в научно-исследовательских учреждениях, где куется наша военная и хозяйственная мощь. Наконец, азотное дело должно себе найти в наших проектирующих учреждениях, в химическом машиностроении и в институтах, изучающих коррозию, самое видное место.

В этом отношении уже сделано не мало и, хотя мы имеем и научно-исследовательский институт азота, и Гипроазотмаш, и ряд азотных отделений при химико-технологических институтах, но все же в области производства азотной кислоты необходимо неослабное и настойчивое продвижение вперед, борьба за мировое первенство. Нельзя забывать ни на минуту, что производство азотной кислоты важно не только для целей мирного строительства, но и для укрепления обороноспособности СССР.

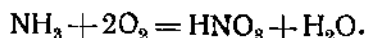
МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА В АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

В настоящее время применяются следующие способы окисления аммиака в азотную кислоту:

- 1) Окисление аммиачных растворов или газообразного аммиака сильными окислителями,
- 2) Электролитическое окисление аммиака,
- 3) Биологическое окисление аммиака,
- 4) Контактное окисление аммиака.

Попытки окисления аммиака с помощью окислителя делались неоднократно. Можно, например, указать на попытку *Фесса де Мотей*, который, окисляя воздушно-аммиачную смесь при помощи $Pb(MnO_4)_2$, $PbMn_2O_7$ и $PbCr_2O_7$, получал нитрат аммония (NH_4NO_3) и азотную кислоту. Точно так же нужно упомянуть работу *Шварца*, который применял для окисления аммиака марганцевокислый натрий, и работу *Михеля* и *Грандмегуина*, действовавших на аммиак перекисями натрия, бария и марганца.

Окисление аммиака в этих случаях должно было бы протекать по уравнению:



При этом, как обычно всегда и бывает, выходы азотной кислоты получались при опытах значительно ниже теоретических, вследствие одновременного окисления аммиака до свободного элементарного азота. Этот последний способ получения азотной кислоты из аммиака вряд ли может найти себе промышленное применение как вследствие его громоздкости, так и вследствие дороговизны окислителей, расходующихся во время процесса и требующих постоянной регенерации.

Окислению аммиака посредством электролиза было уделено чрезвычайно много внимания и было проведено много исследовательских работ в особенности в тех странах, где имеется дешевая энергия. Большая часть исследовательских работ, ведшихся в этом направлении, имела целью получение нитратов непосредственно из подвергаемых электролизу растворов.

Так, согласно одному из германских патентов азотная кислота производится электролитическим восстановлением в нитрат аммония. *Elektrochemische Werke* раствор NH_3 окисляет в HNO_3 , и т. д. Можно

было бы привести и чрезвычайно большой список подобных патентов и предложений, однако, все эти способы, даже по сравнению с дуговым способом, до сих пор являются малопродуктивными и дорогими. Если в способе *Биркеланда* и *Эйде* на 1 кг HNO_3 затрачивается 7,3 *квтч*, то при электролитическом окислении аммиака, даже при теоретическом использовании электрической энергии, на 1 кг HNO_3 затрачивается 9,9 *квтч*. При таких условиях применение электролитического способа вообще мало пригодно и, особенно, в наших условиях при сравнительно дорогой электрической энергии. Нужна большая предварительная научно-исследовательская работа, прежде чем эти способы могли бы найти себе промышленное применение.

Биологическое превращение NH_3 в HNO_3 и в ее соли, постоянно происходящее в широких размерах в природе, могло бы найти, конечно, и промышленное применение. Как на одну из попыток в этом направлении, можно указать на работу инженера *И. Г. Поваркина*, предлагающего превращать NH_3 или аммонийные соли в соли HNO_3 при помощи активного угля, содержащего нитроцидные бактерии.

Однако, и тут, как и в дуговом способе, мы видим, что следовать примеру природы не всегда бывает рационально, так как в природе очень часто осуществление тех или иных процессов идет не по более короткому, но по наиболее возможному и вероятному при данных условиях пути, что часто бывает далеко не экономным.

Биологический способ, кроме этого, не может получить промышленного применения в настоящее время и вследствие ряда других причин, наиболее значительной из которых является чрезвычайная громоздкость и объемистость потребной аппаратуры.

Наконец, последним из указанных выше способов является способ получения азотной кислоты окислением NH_3 в присутствии катализаторов, привлечший к себе в период мировой войны 1914—1918 гг. величайшее внимание исследователей главным образом тех стран, которые, вследствие блокады подводными лодками, были отрезаны от природных источников сырья для старого способа получения азотной кислоты из натриевой селитры.

Контактный способ, чрезвычайно простой по сути, в короткое время получил широкое распространение. В условиях нашего Союза пока еще не найдено надежных природных месторождений селитры, поэтому контактный способ получения азотной кислоты является наиболее выгодным и дающим возможность полной независимости от заграничных источников сырья, а развитие нашего химического машиностроения и научно-исследовательской работы дает основания для прогрессивного совершенствования контактного способа, освобождая от покупок иностранных патентов и ввоза импортного оборудования.

НЕКОТОРЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Каталитическое окисление аммиака впервые было произведено *Фуркруа* еще в 1800 г. пропусканием аммиака с избытком кислорода через раскаленные трубки.

В 1824 г. *Колен Хакензи* описал процесс получения нитрозных газов в присутствии окиси марганца. Далее благодаря работам *Генри* [Henry, Ap. Ph. 25. 416 (1825)], *Деберейнера* [A. 1, 29 (1832)], *Кюльмана* [C. R. 7, 1107 (1839) и A. 29, 272 и 281 (1839)], *Краута* [A. 136, 69 (1856)] и *Шенбейна* [J. prakt. Ch. 70, 129 (1859)] было установлено и доказано, что окисление аммиака кислородом воздуха значительно ускоряется посредством таких катализаторов, как медь, железо, никкель и особенно платина. Первым, получившим азотную кислоту контактным способом и правильно оценившим промышленное значение полученных результатов, был *Кюльман*, который следующим образом описывает свой метод [Ap. Ph. 20 (1819) 280].

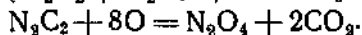
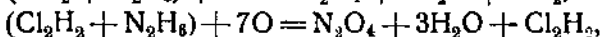
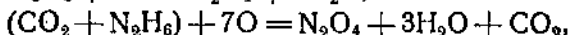
„Проводят ток аммиачного газа, смешанного с воздухом, через стеклянную трубку, наполненную губчатой платиной. При этом на холоду не происходит никакого действия, но при температуре приблизительно около 300° Ц платина разогревается и постепенно достигает, особенно при избытке воздуха, красного каления. Образуются в большом количестве пары азотной кислоты, смешанные с парами азотистой кислоты. Если платину нагревать сильно, то получается чистая азотистая кислота. Если воздух смешивать с избытком аммиака, то образуется также азотистая кислота, которая при взаимодействии с аммиаком, воздухом и водой превращается в соль азотной кислоты. При пропускании смешанного с аммиаком тока воздуха через накалившую до красного каления фарфоровую трубку получается немного азотистой кислоты и окиси азота, но реакция идет медленно.

Если же проводить через нагретую губчатую платину ток воздуха, который насыщен парами углекислого аммония, то образуется азотная кислота. Действие, однако, значительно слабее, чем при едком аммиаке.

Если проводить ток воздуха, насыщенный парами нашатыря, то образуется при очень энергичном действии смесь азотной и соляной кислот, при чем им сопутствуют хлор, азотистая кислота и вода.

С избытком воздуха цианистый газ, проводимый через накалившую губчатую платину, образует углекислоту и азотистую кислоту*.

Для объяснения протекания реакций *Кюльманом* были даны следующие уравнения:



„Впрочем, нечему удивляться“, — говорит далее *Кюльман*, — „если при использовании еще мало известных сил, названных *Берцелиусом* катализом, результаты наших исследований было не легко предусмотреть“.

И далее:

„Если при существующих условиях превращение аммиака посредством губчатой платины и воздуха не представляет пока значительных выгод, то могут наступить времена, когда это превращение в экономическом отношении станет возможным“.

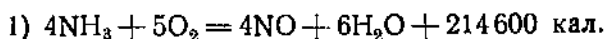
Но, помимо этого ясного понимания промышленного значения окисления аммиака на платине, *Кюльман* совершенно четко представлял, что введение этого способа в заводскую практику дает независимость от импортного сырья, и в журнале *An. de Chimie et de Physique* (3 серия 1847, стр. 328) он указывает, что этот способ, в случае военной блокады Франции, даст возможность получать необходимые химические средства обороны.

Однако, лишь через несколько десятков лет контактное окисление аммиака становится кратковременно снова предметом научного исследования. Так, в 1874 г. *Либихом* было изучено окисление аммиака на раскаленной окиси железа [*Lieb. Ber.* 7, 1481, 1745 (1874)].

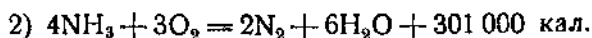
Последовавший затем долгий период (до начала девятисотых годов) не имеет почти никаких работ, связанных с окислением аммиака на катализаторах. И лишь, спустя четверть столетия после работ *Либиха*, *Вильгельм Оствальд* снова занялся изучением окисления аммиака на платине [*Ch. Ztg.* 27, 457 (1903) и *Berg-Hütten Rundschau* 3, 71 (1906)].

Важнейшая заслуга *Оствальда* заключается в выявлении сущности протекания реакции, при чем он показал, что хотя на платине и происходит окисление аммиака до окислов азота, но при этом может протекать и другая реакция, непосредственно приводящая к образованию свободного азота. Металлическая платина так же, как и платина покрытая губчатой платиной или платиновой чернью, при нагревании до красного каления окисляет, с одной стороны, с величайшей скоростью проходящую над ней аммиачно-воздушную смесь (10 ч. или больше воздуха на 1 ч. аммиака), а с другой — тонко измельченная платина приводит к разложению окислов азота до элементарного азота.

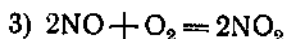
Исследования процесса контактного окисления аммиака при прохождении его над нагретой до красного каления платиной привели *Оствальда* к выводу, что реакция протекает по уравнению:



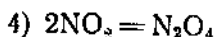
В заводских условиях эта реакция может давать 95% окисленного аммиака; остаток же в 5% окисляется по уравнению:



После выхода из контактного пространства газовая смесь охлаждается, и окись азота, реагируя с избытком кислорода, легко переходит в двуокись:



и, далее,



И, наконец, последняя реакция получения HNO_3 заключается в поглощении водой высших окислов азота.

Более глубокое изучение процесса окисления аммиака на катализаторах относится к послевоенному периоду (после 1918 г.), когда снова появляется ряд замечательных работ, из которых следует отметить работы: *Макстеда* [J. Soc. Ch. Ind. 36, 780 (1917)], *Вегнера* и *Урфера* [Z. ang. Ch. 31, 395 (1918)], *Бернгарда Неймана* и *Розе* [Z. ang. Ch. 33, 41 (1920)]. Затем нельзя не упомянуть исследования *Пигго* [J. Am. Ch. Soc. 43, 2034 (1921)], *Каснера* [Z. ang. Ch. 37, 379 (1924)] и ряд классических работ *Андрусова* [Z. ang. Ch. 39, 321 (1926); 40, 166 (1927); 41, 205 (1928); Ber. 60, 2005 (1927)], а также и *Рашига* [Z. ang. Ch. 40, 1183 (1927) и 41, 207 (1928)].

Было бы несправедливо не упомянуть о работе *Скотта* и *Лейха* (Scott и Leish) [J. Eng. Chem. 19, 170 (1927)], а также о работе *К. Гофмана* [Ber. 60, 1190 (1927)] и *К. Гофмана* и *Корпиана* (K. A. Hofmann и J. Korpian) [Ber. 62, 3000 (1929)]. Из работ наших соотечественников следует упомянуть о работах *Малыревского* [Ж. Хим. Пр. 1 (7), 41 (1925) и там же 3 (9), 240 (1925)] и *Либинсона* [Ж. Хим. Пр. 4 (1931)].

Ко всем этим работам в дальнейшем нам придется возвращаться еще не раз.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ПЛАТИНЫ

Несмотря на целый ряд патентов на самые различные катализаторы для контактного окисления аммиака, все же наиболее активными и наиболее рентабельными в настоящее время являются те контактные аппараты, в которых катализаторами служат платиновые сетки. Теоретической разработке этого вопроса были посвящены прекрасные работы *Ф. Р. Лилиенрота*, который показал, что платина для полноты ее каталитической активности прежде всего должна быть возможно чистой от примесей. Лишь примеси родия, иридия и палладия не оказывают заметного вредного действия (а в некоторых определенных количествах в сплаве оказывают даже благоприятное действие), в то время как примесь уже 0,02% железа оказывает чрезвычайно вредное действие. Кроме того, было выяснено, что чистая, гладкая, не бывшая в работе платиновая проволока или совсем не вызывает каталитического окисления аммиака или процент получаемых на ней окислов низок, пока поверхность проволоки в той или иной степени не активирована. После про-

должительной предварительной обработки при 700° в воздушно-аммиачной смеси с большим содержанием аммиака, платиновая проволока теряет свой блеск, делается серой, и ее гладкая поверхность делается шероховатой, имеющей губчатое строение (платина, как говорят, „задымилась“).

Лилиентрот такое изменение катализирующей платиновой поверхности показал на чрезвычайно поучительных микрофотографиях.

Приводимые на рис. 1 микроснимки а, б, в, г сетки до контактирования и после контактирования показывают значительное изменение структуры поверхности катализатора. На первоначально гладкой поверхности появляются выступающие кристаллики и

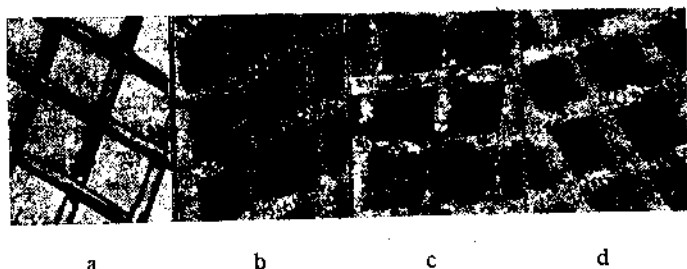


Рис. 1. а) Неактивированная платиновая сетка; б) активированная платиновая сетка; в) активированная платиновая сетка после действия на нее высокой температуры; г) та же самая сетка, что и предыдущая, после того как она реактивировалась при нормальных условиях.

наросты платины, во много сотен раз увеличивающие истинную поверхность каждой отдельной проволоочки по сравнению с замеряемой, кажущейся поверхностью.

Изменение поверхностной структуры платиновой проволоки связано таким образом и с ее каталитической активностью. Платиновый катализатор проявляет в разное время своего существования постепенное нарастание активности. *Паскаль* для активного платинового катализатора, работавшего на нормальной газовой смеси и при обычных температурах, дает следующую картину изменения его каталитической активности.

Время в сутках	Активность в %	Время в сутках	Активность в %
0	94,4	37	90,7
12	96,1	45	90,1
20	93,6	59	88,0
25	92,8		

Если применяется синтетический аммиак, свободный от всяких контактных ядов для платины, то длительность активного состояния платины значительно увеличивается и в течение нескольких месяцев может оставаться оптимальной, если из воздушно-ам-

аммиачной смеси тщательным фильтрованием удалены всякого рода пылинки и взвеси.

Чрезвычайно серьезным является вопрос о том, в какой форме и в каком виде следует применять платину в качестве катализатора. Этому вопросу были посвящены работы *М. М. Паскаля* и *Декариера*.

Для исследования они брали платину в виде:

- 1) шариков из платиновой жести толщиной в 0,01 мм;
- 2) пластинок из гофрированной (волнистой) платиновой жести той же самой толщины (такая форма катализаторов рекомендована *Оствальдом* и применялась во Франции во время войны);
- 3) платиновых сеток с диаметром проволоки в 0,05 мм, применявшихся в качестве катализаторов в английских и немецких контактных аппаратах;
- 4) чрезвычайно тонких проволочных тампонов с проволокой диаметром в 0,02 мм;
- 5) губчатой платины, для которой в качестве носителя применялся сульфат магния, т. е. тот же самый катализатор, который применяется в производстве серной кислоты по способу *Грилло-Шредера*.

Эти исследования показали следующее.

1. Газовая смесь реагирует с нужной скоростью лишь при достижении определенной температуры, зависящей преимущественно от формы платинового катализатора.

Форма платинового катализатора	Т-ра
Волнообразные полосы	145°
Сжатые полосы	170°
Сетка из проволоки диаметром 0,05 мм	240°
Проволочные тампоны из проволоки диаметром 0,02 мм	240°
Контактная масса <i>Грилло-Шредера</i> (соответствует по своей температуре волнообразным полоскам)	145°

2. Уменьшение длительности соприкосновения газовой смеси с платиной лишь незначительно увеличивает выходы. Например, с *Оствальдовским* катализатором оптимальный результат в 95,1% получают при соприкосновении в течение 0,05 сек., при чем при длительности контакта в 0,6 сек. превращение держится еще на 96,0%.

3. Для экспериментальных скоростей газового потока воздушно-аммиачной смеси имеются оптимальные температуры, в пределах которых окисление аммиака достигает наибольших выходов. Выходы быстро снижаются, как только отходят от оптимальных температурных условий; свыше 1000° процент превращения ничтожен.

4. В случае пользования платиновыми шариками в качестве катализатора, обогащение смеси кислородом немного повышает

выходы; уменьшение количества кислорода в смеси понижает выходы.

5. Аммиак, не превратившийся в окислы азота, во всех случаях целиком переходит в элементарный азот, вследствие большой длительности контакта.

В производственной практике, когда газ проходит через катализатор с большой скоростью, только чрезвычайно незначительное количество аммиака проходит через катализатор, не испытывая окисления, давая в газоходах нитрит и нитрат аммония. При этом в лабораторных исследованиях аммиак проходит через катализатор неизменным лишь в двух случаях:

1) В случае, мало интересном для заводской практики, когда реакцию проводят ниже 300° , и при малых скоростях прохождения газовой смеси через катализатор, благодаря чему теплота реакции недостаточна для поддержания нужной для соответствующей высоты превращения температуры катализатора. Количество непревращенного аммиака в этом случае может достигать 60% и более от первоначального его количества.

2) В случае увеличения крепости газа и понижения температуры реакции при пользовании *Оствальдовским* катализатором.

В общем исследования *Паскаля* и *Декариера* приводят к следующим результатам.

1. Для платиновых шариков, как это видно из рис. 2, кривые дают ряд замкнутых линий, удлиненных в направлении оси концентраций, которые окружают точку максимального превращения в 100%, достигаемого при 645° при содержании в смеси 8% по объему аммиака. При этом следует указать, что при катализаторе в виде платиновых шариков колебания в составе газа оказывают наименьшее влияние на высоту выходов.

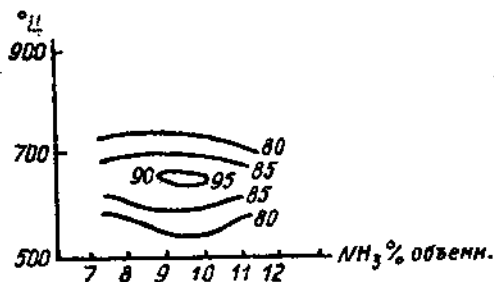


Рис. 3.

2. В случае применения в качестве катализатора платиновых сеток, положенных в 5 слоев одна на другую, при диаметре проволоки сетки в 0,05 мм, кривые превращения, как видно из рис. 3, аналогичны предыдущим, при чем они еще больше вытянуты вдоль оси концентрации.

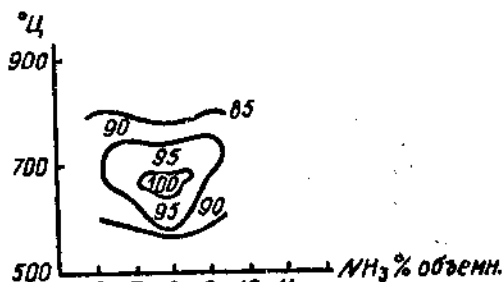


Рис. 2.

Оптимальное превращение при таком катализаторе достигает лишь 95% при 9% по объему аммиака в газовой смеси и при температуре в 675°.

3. Для тампонов из очень тонкой проволоки 96% превращения достигается лишь при 720°.

Как видно из рис. 4, кривые одинакового результата широко расходятся в левой части диаграммы, т. е. дают более высокий процент превращения при низких концентрациях газа.

4. Наконец, катализатор в виде губчатой платины, как это видно из рис. 5, дает благоприятные сферы, простирающиеся на все величины концентрации аммиачного газа. Однако, надо отметить, что оптимальный результат достигается при 775° и при выходах, не превышающих 75%.

Таким образом, мы видим, что платина, взятая в виде катализатора, нанесенного на сернокислый магний, дает прекрасные ре-

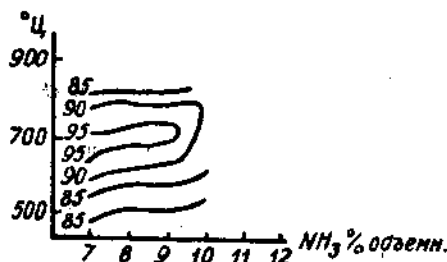


Рис. 4.

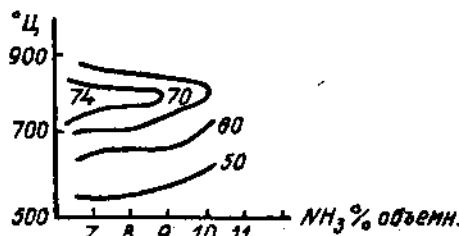


Рис. 5.

зультаты при контактном окислении сернистого газа в серный ангидрид, но является мало пригодной и не представляет никакого промышленного интереса как контактная масса для окисления аммиака.

Результаты этих исследований показывают значение радиуса кривизны поверхности платинового катализатора: с увеличением радиуса кривизны увеличивается и температура, отвечающая максимуму окисления аммиака, растущего от 650 до 775°. Крепость аммиачно-воздушной смеси в определенных пределах менее важна, хотя все же значительное увеличение содержания аммиака в смеси понижает результаты катализа.

Оценивая результаты Паскаля и Декарьера с точки зрения промышленного применения платинового катализатора, следует указать, что наиболее плавные кривые дает платина взятая в виде сеток и, несмотря на то, что платиновые шарики дают превращение, достигающее 100%, все же приходится им предпочесть платиновую сетку, дающую всего лишь 95—96% превращения и в силу большего интервала крепостей газа, в которых держится этот про-

цент контактирования, и в силу конструктивных особенностей контактных аппаратов, которые при пользовании сетками проще по устройству и дают лучшие технологические результаты при весьма совершенном использовании объема. Отсюда возникает чрезвычайно интересный вопрос о том, какой диаметр проволок для сеток следует считать наиболее пригодным для процесса и какое количество отверстий на единицу поверхности (квадратный сантиметр или квадратный дюйм) нужно считать наиболее выгодным для процесса.

В Америке обычно работают на сетках, имеющих 70 отверстий на погонный дюйм при диаметре проволоки 0,0026 дюйма, либо 80 отверстий на погонный дюйм при диаметре проволоки 0,0025 дюйма, либо 100 отверстий на погонный дюйм при диаметре проволоки 0,0015 дюйма.

Из перечисленных сортов сеток лучше всего работает сетка с 80 отверстиями на 1 погонный дюйм.

Альвин Ален Кампбел дал следующую интересную таблицу, характеризующую различные сетки в зависимости от числа отверстий и толщины проволок.

Число отверстий на кв. дюйм	Диаметр проволоки в дюймах	Истинная поверхн. на 1 кв. дюйм	Активн. поверхн. в кв. дюймах на 1 г платины	Вес в г 1 кв. дюйма сетки	Число отверстий на 1 кв. дюйм свободн. простр.	Поверхн. в кв. дюймах на 1 см ² платины
80	0,0026	1,3873	4,148	0,38815	0,6272	79,9058
80	0,0030	1,5841	3,401	0,46532	0,5774	72,6111
100	0,0026	1,6951	4,013	0,42268	0,5676	88,0941
120	0,0020	1,4748	4,962	0,29863	0,5715	109,0701
150	0,0015	1,4820	7,058	0,21009	0,5990	154,8643
150	0,0020	1,9573	5,048	0,37329	0,4886	115,3401

Чаще всего применяется сетка с 80 отверстиями из проволоки в 0,0026 дюйма. Считают, что именно такой тип платинового сетчатого катализатора является наиболее пригодным и активным. Однако, известный специалист по азоту, Парсонс (Parsons) утверждает, что наилучшие результаты получаются на сетке в 150 отверстий из проволоки с диаметром в 0,0015 дюйма, состоящей из сплава 90% платины и 10% иридия.

Несмотря на это, в Америке преимущественно применяются платиновые проволочные сетки с диаметром проволоки 0,03—0,076 мм и с 1020 отверстиями на 1 см².

В Европе обычно применяются сетки с диаметром проволоки 0,04 мм с 3600 отверстий на 1 см². Нужно при этом отметить, что при более высокой температуре, при которой

работают в Америке, сетки с большим диаметром проволоки лучше выдерживают изменения в условиях работы и больше служат, хотя они и требуют больше платины. При высоких температурах, дающих лучший производственный эффект, сетки, приготовленные из платиновой проволоки большего диаметра, работают лучше, но требуют при одинаковой поверхности приблизительно на 25% больше платины.

Расход на платину при пересчете на 5 т азотной кислоты в сутки редко превышает 250—350 долларов в год, принимая во внимание потери металла и ремонт сеток.

Таким образом, большая стоимость сеток, приготовленных из проволок большего диаметра, окупается длительностью и надежностью их службы. По данным Landis'a (Ch. Met. Eng. 20, 470—474), полученным на опытной установке Американского Цианамидного общества, платиновый катализатор при пятилетней работе в производстве потерял около 5% своего веса.

При этом нужно указать, что по американским данным при среднем содержании в воздушно-аммиачной смеси 10,59% аммиака потери платины сеткой на каждые 100 фн. переработанного аммиака составляют при 850° — 20 мг и при 900° — 31 мг.

Повидимому потери платины связаны главным образом с явлениями рекристаллизации, при чем Pt, принимая более хрупкую структуру, разрушается и теряется. Одновременно с этим возможно и простое истирание видоизмененных сеток мельчайшей пылью, приносимой воздушно-аммиачной газовой смесью. Однако, истирание сетки не имеет существенного значения, так как последнее не объясняет резкого увеличения потерь при повышении температуры контактирования.

Существует, однако, и еще один серьезнейший источник потерь платины — попеременное окисление и восстановление платины и унос легко сублимирующегося образования, происходящего тем сильнее, чем выше температура и чем больше имеется пик и шероховатостей на поверхности катализатора и чем дальше прошло изменение и разрыхление платины. Это подтверждается пропорциональностью потерь количеству пропущенных газов при постоянной температуре (См. Ададуров и Диденко. Журн. Прикл. Химии 8, 1934).

Общие потери на 1 т моногидрата HNO_3 достигают:

- 1) для работы под атмосферным давлением в среднем 0,15 г,
- 2) для окисления под давлением 7—8 атм. 0,3—0,45 г.

Taylor, Chilton, Handfort считают, что потери платины не зависят от давления и являются только функцией температуры и количества кислорода; последнее соображение вряд ли справедливо и явно не согласуется с приведенными выше данными.

Общую продолжительность работы платиновой сетки можно определить в среднем в 1 год.

Платиновая сетка в контактном окислении аммиака, несмотря на превосходные каталитические свойства, все же имеет ряд

дефектов, из которых следует упомянуть: износ металла, нежелательные активности, потери платины, невозможность достижения полного превращения, дефисацию, чрезвычайную чувствительность к контактному ядам и др. (рис. 1). Все это, вполне понятно, вызывает стремление получить более мощный и более надежно работающий, а также и более дешевый и доступный катализатор, или же, наконец, улучшить и удешевить платиновый катализатор путем применения сеток из сплавов платины с другими металлами. Конечно, наиболее простым в этом случае является применение носителей, как это мы имеем в ряде других каталитических процессов. С этой целью A. de Montlaur пользуется глиняевитыми телами, состоящими из стекла, слюды и фарфора, и, путем восстановления на них хлористого платины при красном калении или путем разложения тиосульфида платины при ярко-красном калении, наносит на них платину (фр. пат. 444 857). По этому же пути идет и химическая фабрика Грисгейм-Электрон [Брит. пат. 13 954 (1907)], которая показала, что платина при получении окислов азота из аммиака действует лучше, если она применяется не в виде слоя губчатой платины, нанесенной в качестве носителя, так как в таком случае значительная часть аммиака дефисируется до элементарного азота. Последнее направление реакции устраняется тем, что платиновая чернь наносится на соответствующие носители (кварц, фарфор и т. п.), после чего эти тела нагреваются до температуры спекания слоя платины, т. е. до температуры, при которой начинается размягчение платины. Платиновая чернь при этом обращается в микроскопические маленькие капли, дающие возможность достигнуть выходов в 93—95%.

Неудобства кусочкообразного катализатора и несомненные выгоды сетчатого катализатора побудили Рейнарда и Котса [Ch. Werk Bl. (1912) 9, 47] применить платиновый катализатор в виде сетки из платинированной медной проволоки, при чем выходы достигали 92%. Нет никакого сомнения, что твердое и определенное знание того, что катализатор всегда работает только тонким слоем, в отношении которого остальная масса является лишь мертвой, дает нам возможность отыскать надлежащий носитель независимо от того, будут ли платинированные сетки сплетены из кварцевых нитей или из нитей хромо-никелевой стали или еще из какого-либо вещества. Если такой носитель будет найден, то он не только даст возможность чрезвычайно снизить количество платины, необходимой для получения 1 т азотной кислоты в сутки, но и возможность работать с лучшими выходами, с меньшей дефисацией и с минимальными потерями катализующего металла.

Попытки добиться удешевления стоимости платинового катализатора в контактном окислении аммиака путем применения платиновых сплавов (в первую очередь, с неблагородными металлами) не дали желаемых результатов. Так, например, оказалось,

что даже незначительное содержание железа в платине вредно для ее каталитической активности, и поэтому железо должно быть тщательно удалено как из состава платиновой проволоки, так и с поверхности, на которую оно накатывается во время вытягивания проволок через стальные штампы при прокатке.

Попытка применения платины для окисления аммиака в смеси с окисью висмута или окисью свинца, на что был взят Баденской анилиновой и содовой фабрикой патент (герм. пат. 30 324), тоже не дала никаких практических результатов.

Попытка применения сплавов более ценных металлов, как, например, сплава платины с золотом, не дала положительных результатов. Оказалось, что так называемая, ратаниевая сетка (из сплава платины с золотом) не действует каталитически. Однако, следует указать, что по данным *Fahrenheit'a* (амер. пат. 1395 993) сплав с золотом другого металла платиновой группы — палладия (76,6 вес. ч. золота и 26,4 вес. ч. палладия) при окислении аммиака действует одинаковым образом с платиной, и это представляет несомненный интерес не только в теоретическом, но и в практическом отношении.

Вообще нужно сказать, что в последнем сплаве играет, конечно, главную роль палладий, который при использовании его в виде сетки дает лучшие результаты, чем чистая платина, но, однако, палладиевые сетки не стойки (Bul. Soc. Ch. Fr. 4/25, 489; 35, 47; 37, 412, 42).

Е. Декарпьер при сравнении каталитического действия платины с палладием нашел, что платина имеет свой температурный оптимум для окисления аммиака при $630-650^{\circ}$, в то время как палладий его имеет при 760° , давая выход HNO_3 в 97% при содержании NH_3 в исходном газе в 8% и в 92% HNO_3 при содержании NH_3 в 11%.

Сплав платины с палладием (от 5 до 11% содержания палладия) не дает никаких особых преимуществ и приближается по достигаемым на нем выходам к платине, правда, имея при этом более высокую, чем у платины, оптимальную температуру, и допускает более высокое содержание аммиака в газе.

Применение чистого палладия, нанесенного на асбест в виде палладиевой черни как при применении чистого кислорода, так и воздуха дает выходы HNO_3 несколько меньше 92%. Однако, *Vallery* (С. R. 185, 538—550), исследовавший стабильность каталитических свойств палладированного асбеста, указывает, что каталитическая активность и стойкость его в значительной степени зависит от способов его изготовления.

Более широкое применение нашли себе для изготовления сеток для контактных аппаратов сплавы платины с иридием. Одним несомненным общепризнанным и строго установленным качеством иридия является то, что сплав иридия с платиной дает прочные и хорошо поддающиеся вытягиванию проволоки для плетения сеток. Однако, сам по себе иридий является мало пригодным катализатором. Так, например, иридий, нанесенный на асбест, дает максимальные выходы HNO_3 в 56% в температурном интервале

700—750°, при скорости газа 2 л/мин. и концентрации катализатора в 62% от веса асбеста.

Парсонс рекомендует для придания платине большей прочности без ухудшения ее каталитических свойств применять сплавы с содержанием 99% платины и 1% иридия.

Каталитически наиболее мощным оказался родий, как это видно из следующих сопоставлений.

Согласно опытным данным *Оствальда* за 24 часа на 1 г платиновой жести получается 2 кг HNO_3 .

По исследованиям *Парсонса* 1 г платиновой сетки может дать 18—19 кг HNO_3 и, наконец, 1 г родия, нанесенного на асбест,—80 кг HNO_3 . Однако, по данным *Wenger'a* и *Urfer'a* (An. Ch. an. ap. 23/1918/97) родий, нанесенный на асбест, при сжигании аммиака с четырехкратным количеством кислорода, дает выход азотной кислоты при 650° всего лишь в 69,5%, в то время как платина при тех же условиях при 550° дает выход в 97,7%.

Во всяком случае, как самостоятельный катализатор, родий не нашел практического применения, но зато он широко используется в сплавах с платиной, повышая каталитические свойства платиновой сетки и ее прочность, как катализатора.

Платиновые сетки с содержанием до 5% родия рекомендует *Duparc* и *Urfer*. Точно так же *Du Pont de Nemours* рекомендует применение для сеток платино-родиевого сплава с содержанием от 2—50 (лучше всего 5—25%) весовых процентов родия.

С развитием установок для окисления аммиака под высоким давлением, в которых происходит особенно быстрый износ сеток из чистой платины, нашли широкое применение сетки из платино-родиевого сплава и поэтому на их преимуществах следует остановиться несколько подробнее.

Прежде всего, от каждого сетчатого катализатора в контактном окислении аммиака мы требуем механической прочности и минимального износа при протекании на нем каталитического процесса.

Представленные графически на диаграмме (рис. 6) данные показывают влияние содержания родия в платино-родиевом сплаве на потерю металла.

Из этой диаграммы не трудно заключить, что минимальные потери сетки происходят при содержании в сетке около 10% по весу родия; дальнейшее увеличение содержания родия в сплаве не только бесполезно, но повидимому даже способствует новому повышению износа, как это видно из кривой для температуры сетки в 900°.

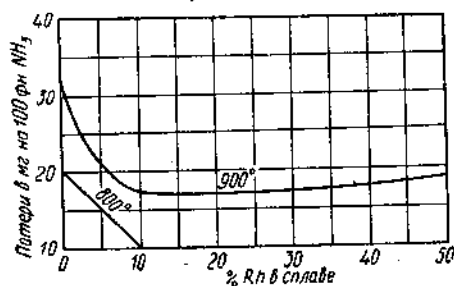


Рис. 6. Влияние родия в платино-родиевом сплаве на потерю платины.

Из диаграммы также несомненно видно, что всегда полезное для производительности повышение температуры сетки сильно сказывается на увеличении потери металла. Зависимость между температурой, составом сетки и потерей металла дана на рис. 7.

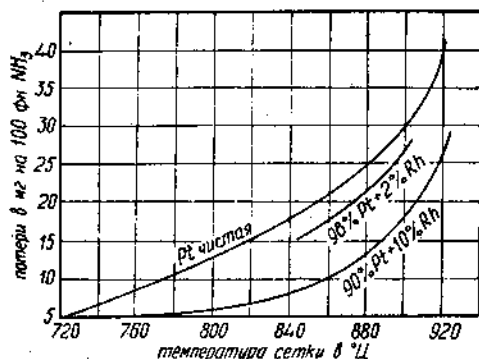


Рис. 7.

100% Rh. Приведенные на рис. 8 кривые для сеток со 150 отверстиями на погонный дюйм позволяют произвести это сравнение.

Из диаграммы с несомненностью видно, что сетки из сплава платины с 10% родия являются более каталитически активными, чем сетки из чистой платины.

Если взять интервал более высоких температур, то получим приведенные на рис. 9 кривые активности платиновых сеток и

Кривые диаграммы (рис. 7) с несомненной ясностью показывают, что 10%-ные платино-родиевые сплавы способны в значительной мере предохранять сетки от потери металла и его износа.

Так как для каждого катализатора основными условиями его применения являются высота % превращения и объемные скорости, необходимо и в этом отношении сравнить работу сеток из чистой платины с работой сеток, состоящих из 90% Pt и

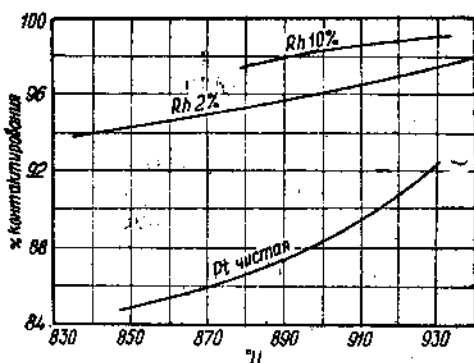


Рис. 8.

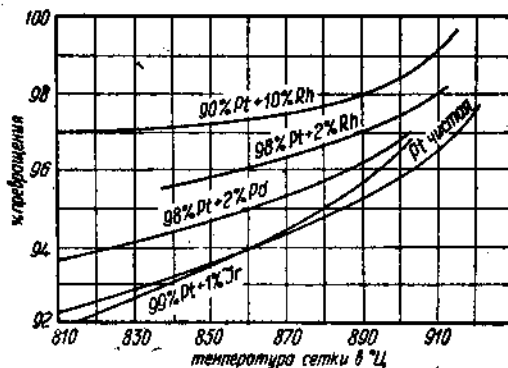


Рис. 9.

сеток из сплавов платины при 80 нитях на погонный дюйм для работы при атмосферном давлении со скоростью 100 фн. NH_3 на 1 унцию катализатора.

Из этих кривых видно, что наилучшими сетчатыми катализаторами являются сетки из платино-родиевого сплава, которым

уступают как сетки из чистой платины, так и сетки из сплавов платины с иридием (1%), платины с палладием (2%) и платины с меньшим чем 10% содержанием родия.

В виду того, что в настоящее время все больше и больше начинают применяться установки, работающие под давлением, является интересным также сравнение платино-родиевых сеток с платино-

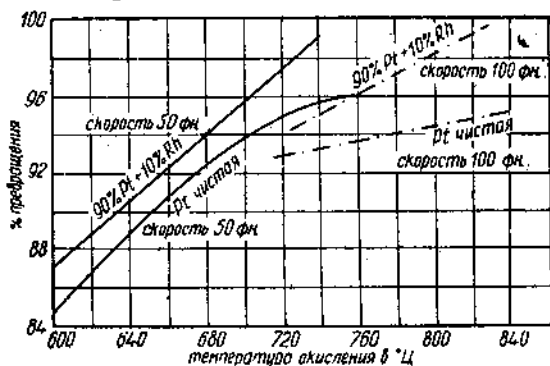


Рис. 10

выми при работе под давлением в 8 атм. и при расходе 100 фн. аммиака за 24 часа на 1 унцию катализатора.

Приведенные на рис. 10 кривые показывают преимущества сеток из родиево-платинового сплава с 10%-ным содержанием родия, при чем увеличение скорости от 50 фн. сжигаемого NH_3 до 100 фн. смещают кривые в сторону более высоких превращений.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ И ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕНТ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПЛАТИНОВОЙ СЕТКЕ

На протекание окисления NH_3 большое влияние оказывает степень насыщения аммиачно-воздушной смеси аммиаком; при этом реакцию окисления в зависимости от условий работы конвертора обычно представляют протекающей по следующим шести стехиометрически возможным уравнениям:

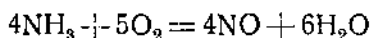
- 1) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 215 \text{ б. кал.}$
- 2) $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 153,7 \text{ б. кал.}$
- 3) $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 80 \text{ (или } 95,3) \text{ б. кал.}$
- 4) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 302 \text{ б. кал.}$
- 5) $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 = 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 269,6 \text{ б. кал.}$
- 6) $4\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 413,6 \text{ б. кал.}$

Для того, чтобы реакция протекала по какому-либо одному из шести вышеприведенных уравнений, необходимо в воздушно-аммиачной смеси иметь определенное количество аммиака, а именно:

для 1-го уравнения	14,38	объемных	% NH_3 ,
" 2-го	12,38	"	% NH_3 ,
" 3-го	9,50	"	% NH_3 ,
" 4-го	21,80	"	% NH_3 ,
" 5-го	10,72	"	% NH_3 .

Если исходить из аммиачно-воздушной смеси и стремиться получить окись азота по первому уравнению, то наибольший допустимый процент аммиака будет равен 14%. Для получения азотной кислоты держат смесь такого состава, чтобы в ней было бы не больше 9—9,5% NH_3 .

Из рассмотрения уравнений также следует, что минимальное количество кислорода, необходимое для окисления NH_3 до NO определяется уравнением:



и, следовательно, воздушно-аммиачная смесь, чтобы удовлетворять этому уравнению, должна отвечать следующему объемному составу:

$$\text{NH}_3 = 14,3\%,$$

$$\text{O}_2 = 17,9\%,$$

$$\text{N}_2 = 67,8\%,$$

т. е. отношение количества кислорода к количеству аммиака в соответствии с уравнением должно выразиться:

$$\frac{\text{O}_2}{\text{NH}_3} = \frac{5}{4} = 1,25.$$

Для протекания реакции до атомарного азота по 4-му уравнению, т. е. без практического получения NO , количества кислорода и аммиака должны отвечать отношению:

$$\frac{\text{O}_2}{\text{NH}_3} = \frac{3}{4} = 0,75,$$

т. е. объемный состав воздушно-аммиачной смеси в этом случае выразится:

$$\text{NH}_3 = 22\%,$$

$$\text{O}_2 = 16,4\%,$$

$$\text{N}_2 = 61,6\%.$$

Таким образом, можно считать, что увеличение содержания аммиака в воздушно-аммиачной смеси выше 14,3% ведет к снижению выходов при всяком режиме процесса.

Кривая зависимости выходов от концентраций аммиака в воздушно-аммиачной смеси, поступающей на контакт, дана Андрусовым на диаграмме (см. рис. 11), где прямая соответствует идеальному процессу, а кривая — реальному его протеканию.

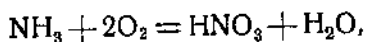
Реальная кривая показывает по сравнению с теоретической большее снижение выходов. Не входя в рассмотрение того, насколько эти кривые отображают действительность, во всяком случае можно сказать, что они дают прекрасную ориентировку, и резкий перелом на реальной кривой, соответствующей отношению $\frac{O_2}{NH_3} = 1,5$, показывает максимально допустимую концентрацию аммиака, что для воздушно-аммиачной смеси дает следующий объемный состав:

$$NH_3 = 12,2\%,$$

$$O_2 = 18,3\%,$$

$$N_2 = 69,5\%.$$

Однако, в производстве азотной кислоты целью реакции является вовсе не получение окислов азота, но получение готовой продукции, и поэтому нам необходимо обеспечить кислородом реакцию:



что будет соответствовать смеси следующего объемного состава:

$$NH_3 = 9,5\%,$$

$$O_2 = 19,0\%,$$

$$N_2 = 71,5\%.$$

Поэтому, при работе на воздушно-аммиачной смеси не пользуются добавлением кислорода (иногда являющегося отбросным газом другого производства на том же самом заводе). Исходя из теоретических предпосылок, процент NH_3 не должен превышать 9,5%. Однако, вследствие как неполноты реакции окисления самого NH_3 , так и неполноты абсорбции и засосов в башни, можно всегда допускать небольшой избыток аммиака, и многие заводы держат концентрацию аммиачного газа до 10%.

Кроме того, в тех случаях, когда после конвертора для окисления NO в высшие окислы и улучшения работы адсорбционной установки к нитрозному газу добавляется или воздух или отбросный кислород, — как делается, например, на заводе в Хехсте, — содержание аммиака в воздушно-аммиачной смеси можно доводить до 12%.

Ниже 9% концентрация аммиака в газовой смеси не целесообразна, так как это не только ухудшает использование объема аппаратуры, но, что самое главное, вызывает значительное снижение температуры, а вследствие этого, как увидим дальше, понижает скорость реакции и таким образом ведет к уменьшению производительности всей установки.

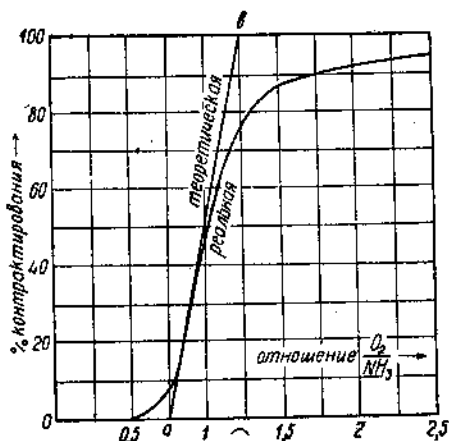


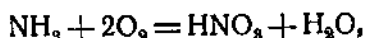
Рис. 11. Диаграмма зависимости выходов от концентрации газов воздушно-аммиачной смеси по Андрусову.

a — по формуле: $4NH_3 + 5O_2$,

b — по формуле: $4NH_3 + 3O_2$.

В виду наличия на многих заводах значительных количеств отбросного кислорода стали стремиться как к обогащению кислородом воздушно-аммиачной смеси, так и к работе на чистом кислороде, чтобы концентрация аммиака, а тем самым и использование реакционных объемов, могли бы быть доведены до своих пределов.

Для реакции окисления аммиака чистым кислородом:



концентрация аммиака может быть доведена до 33%.

Но до сих пор серьезнейшим препятствием окислению аммиака в таких соотношениях в заводских масштабах препятствовала взрывчатость аммиачных смесей, начинающаяся от концентрации аммиака около 14%.

Это затруднение обходят, создавая такие скорости газовой смеси, которые превосходят скорость взрывной волны, присущей данной смеси.

Для того, чтобы ближе подойти к сущности механизма окисления аммиака на платиновой сетке, нам, конечно, прежде всего нужно выявить с достаточной ясностью влияние на протекание окисления как компонентов, так и продуктов реакции. Если мы будем исходить из приведенных выше формул окисления аммиака, дающихся в учебниках химической технологии, то мы должны были бы принимать во внимание, помимо разобранных нами соотношения аммиака и кислорода, только влияние продуктов реакции — окиси азота и паров воды. Однако, в настоящее время нет никакого сомнения, что процесс окисления аммиака идет через его диссоциацию, а потому, в первую очередь, мы должны рассмотреть влияние водорода на полноту выходов. *Альберт* и *Франк* установили, что добавление к аммиачной смеси чистого водорода повышает выходы. Так, при пользовании платиновой сеткой и при постоянных скоростях ими были получены следующие результаты:

% NH ₃	% O ₂	% N ₂	% H ₂	Выход в %
10	16	72	—	89,0
10	28	62	—	91,0
10	28	52	10	94,0

Температура выходящего газа при добавлении водорода вследствие окисления его повышается, и, само собой разумеется, весь тепловой режим контактного окисления NH₃ при этом сдвигается в сторону более высоких температур. Не будем сейчас останавливаться на этом факте, так как мы в дальнейшем учтем его при изучении механизма окисления NH₃. *Альберт* и *Франк* установили также, что наличие паров воды в аммиачной смеси с кислородом не оказывает влияния на выходы, действуя лишь на понижение температуры контактирования. *Марголис* и *Дубовицкий*, работая над тем же вопросом, насыщали смесь парами воды и на-

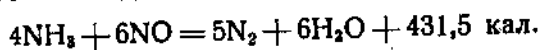
правляли ее в контактный аппарат с поверхностью сетки в $4,16 \text{ см}^2$. Полученные ими результаты приведены в следующей таблице.

$\% \text{ NH}_3$	$\% \text{ O}_2$	$\% \text{ H}_2\text{O}$	Скорость NH_3 в л/мин.	$^{\circ}\text{C}$	Выход
6,95	52,12	33,75	0,55	660	89,5
7,95	49,2	42,95	0,5	660	91,0
8,95	43,0	48,0	0,52	620	90,05
8,95	34,4	56,05	0,5	660	89,02
11,7	33,1	55,2	0,5	660	87,2
12,75	42,45	44,8	0,5	750	95,8
12,9	32,8	54,5	0,5	680	96,5
15,75	52,15	32,1	0,75	800	89,0
16,87	61,0	32,3	0,65	820	97,0
19,65	50,0	30,35	0,70	780	93,0
20,18	49,7	30,12	0,70	780	89,0
22,7	37,7	39,6	0,6	800	77,0

Исходя из приведенных в таблице данных, названные авторы приходят к чрезвычайно интересному заключению, что: 1) при необходимом избытке кислорода содержание воды может достигать 68%, не отражаясь почти на выходах и давая возможность работать на газе с большим процентом NH_3 , и 2) пары воды суживают границы взрывчатости кислородно-аммиачной смеси, которая при добавке пара начинается выше 22%.

Мысль, что во избежание взрывчатости смеси при сжигании аммиака с кислородом следует к газу примешивать окислы азота, впервые высказана *Лилиенротом*, который предлагал возвращать часть нитрозных газов после контакта обратно в контактный аппарат и тем самым извлечь и другую выгоду, имеющую чрезвычайно большое значение для полноты и ускорения адсорбции — получение высококонцентрированных нитрозных газов.

Однако, большинство специалистов высказывались против предложения *Лилиенрота*, считая, что осуществление его повлечет большие потери азота вследствие казавшейся неизбежной реакции:



Марголис и *Смирнова* провели ряд опытов окисления аммиака на платиновой сетке в 3000 петель на 1 см^2 с поверхностью в 4 см^2 при температуре газовой смеси, подающейся на контакт, в $200-250^{\circ}$. Полученные ими результаты сведены в таблицу (стр. 26).

Как видно из этой таблицы разбавление кислородно-аммиачной смеси окисью азота NO в количестве от 2,5 до 35% не ухудшает контактирования при содержании NH_3 от 8 до 10%. Выход во всех случаях достигает 92–96% при температуре $450-640^{\circ}$, не отли-

°C	Скорость O ₂ в л/мин.	% NH ₃	% NO	% NO после контакта	Выход в %
		До контакта			
640	4	10,1	2,48	11,9	94,5
630	4	9,05	6,55	14,5	93,0
605	4	8,15	11,35	22,1	95,7
640	4	8,85	14,9	21,8	92,0
530	4	6,99	17,95	24,1	96,7
490	3	8,65	22,0	29,30	95,5
420	2,02	9,12	33,2	39,1	92,5
455	2,02	10,95	35,8	42,5	91,0
680	4	9,2	—	8,47	92,0
550	4	8,04	—	7,44	92,5
660	4	9,75	—	9,55	97,5

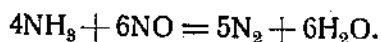
чаясь от выходов, получающихся при чистой аммиачно-кислородной смеси.

В оптимальных условиях нитрозные газы содержали:

40—43% NO, 50—52% O₂, 2—5% N₂.

Вебб исследовал реакцию между чистой NO и NH₃, взятыми в эквимолекулярных отношениях, при чем им было найдено, что смесь газов, попадающая на активированную платину при постоянной температуре в 800°, немедленно взрывалась.

Следовательно, здесь огромную роль играет содержание кислорода в смеси, замедляющее и даже, повидимому, исключаящее протекание реакции по уравнению:



Случай взрывов аммиачных смесей при обычной (нормальной) температуре окружающего воздуха (особенно в холодильной промышленности) чрезвычайно редки. Однако, при определенных соотношениях аммиачно-воздушные и аммиачно-кислородные смеси легко взрываются при соприкосновении с раскаленными телами или от действия искр.

Явление взрывов аммиачных смесей не только является чрезвычайно интересным и важным для теории контактного окисления аммиака, но также и для конструкции контактного аппарата, и для составления газовых смесей при ведении заводского процесса необходимо знание границ взрывов аммиачных смесей.

Пределы взрывчатости аммиачных смесей зависят от целого ряда причин: от концентрации аммиака в смеси, от концентрации кислорода, от температуры и давления, от примесей в смеси, соотношения поверхности и объема сосуда, в котором находится смесь, и способа зажигания.

Jorissen определял границы взрывчатости смеси при атмосферном давлении в стеклянной бюретке, поджигая смесь электрической искрой. Результаты его опытов приведены на рис. 12.

Все смеси, расположенные внутри заштрихованной области, способны взрываться, все остальные — не способны. Согласно диаграмме начальная концентрация аммиака в смеси, способной ко взрыву, начинается при 23% для нижнего предела и при 80% для верхнего. Характерное влияние температуры смеси и направления пламени дают результаты работ *Yama* (*White, J. Ch. Soc., 1892, 1922*) проводившего исследование воздушно-аммиачной смеси в трубке диаметром в 5 см.

Начальная температура в °Ц	Направление пламени	Пределы взрывчатости в %	
		Нижний	Верхний
18	Вверх	16,1	25,6
18	Горизонтальное	18,2	25,6
18	Вниз	Не взрывает	
70	Вниз	22,1	23,3
90	Вниз	21,0	24,6
140	Вверх	15,0	28,7
140	Горизонтальное	17,0	27,5
140	Вниз	19,9	26,3
250	Вверх	14,0	30,4
250	Горизонтальное	15,0	29,0
250	Вниз	17,8	28,2
430	Вверх	12,3	33,9
430	Горизонтальное	13,5	33,1
430	Вниз	14,4	32,0

Из таблицы видно, что границы взрывчатости с повышением температуры расширяются, и нижний предел спускается до концентрации аммиака в 12,3% при 430° Ц.

При направлении вверх струи газа границы также более расширяются, чем в остальных случаях.

Влияние влажности видно из диаграммы *Schliephake* (*Z. ang. Ch. 43, 302, 1930*), приведенной на рис. 13. На основании диаграммы *Schliephake* приходит к заключению, что с повышением содержания водяных паров границы взрывчатости сужаются и взрывная реакция приостанавливается. Однако, при совершенно безвлажном газе, например, в случае воздуха высушенного серной кислотой и фосфорным ангидридом, реакция также совершенно не идет.

Изменение границ взрывчатости в зависимости от давления, содержания кислорода и энергии запала были исследованы *Fraack*'ом

и Döring'ом. Они пользовались стальной бомбой объемом в 50 л. Влияние энергии запала для воздушно-аммиачной смеси, при атмосферном давлении, видно из приводимой таблицы.

Нижний предел
взрывчатости

19,5 % NH_3

19,0 % NH_3

16,09 % NH_3

Характер запала

При взрывании электрической искрой

При взрывании запалом из хлопчатобумажного пороха

При взрывании запалом из смеси KClO_3 и серы.

При увеличении энергии запала предел взрывчатости понижается до определенной границы, после которой он остается постоянным, и

это наименьшее содержание NH_3 , при котором возможен взрыв при атмосферном давлении, при пользовании аммиачно-воздушной смесью составляет 15,5% NH_3 и кислородно-аммиачной смесью — 13,5% NH_3 . Зависимость от давления может быть представлена диаграммой (рис. 14), данной Fraack'ом (Z. ang. Ch., April 1931), в которой указаны нижние пределы взрывчатости при достаточной энергии запала.

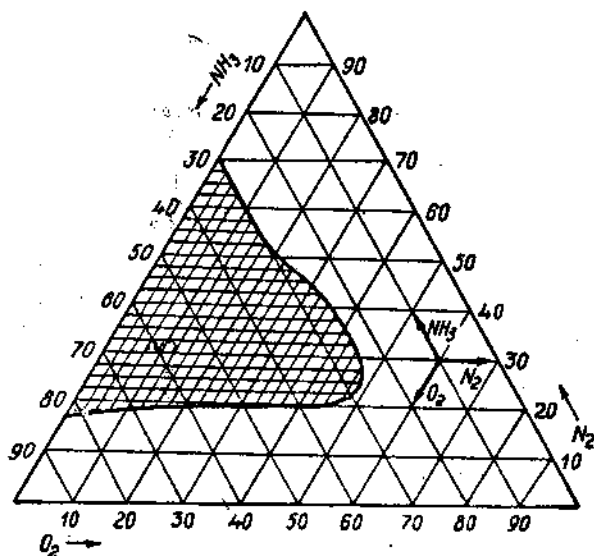


Рис. 12. Границы взрывчатости смесей NH_3 , O_2 и N_2 при 1 атм. по Jorissen'y.

взрывчатости не зависит от давления и равна 15,5% NH_3 . При аммиачно-кислородной смеси граница понижается и при 20 атмосферах давления нижняя граница взрывчатости соответствует концентрации аммиака в 10%. Границы взрывчатости в смеси с другими газами (например: H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4) очень широки.

Скорость взрывов воздушно-аммиачной смеси изменяется в широких пределах и зависит от состава газа, реакционного сосуда, места зажигания и т. д., и т. д.

По данным Schliephake в стеклянной трубке с диаметром в 34 мм и длиной в 1000 мм найдены следующие скорости взрывной волны.

Объемный % NH_3	17%	22%	25%	26%
Скорость взрывов в м/сек.	0,3	0,5	0,4	0,3

При работе с большими объемами скорость взрыва повышалась до 2 м/сек. для стехиометрической смеси и при объеме сосуда в 2,5 м³, но при зажигании сверху скорость уменьшилась до 0,25 м/сек.

Примеси других газов очень сильно увеличивают скорость взрывов.

Аммиачно-воздушные и аммиачно-кислородные смеси менее опасны по своим взрывчатым свойствам и разрушительной силе, чем аналогичные другие смеси, например: Н₂, светильный газ и др. Кроме того, имеется ряд возможностей с уменьшением границ взрывчатости уменьшить опасность распространения происшедшего взрыва, но это несколько не устраняет необходимости всегда соблюдать осторожность с аммиачными смесями как во время процесса окисления, так и при пуске установки. Содержание в воздушно-аммиачной смеси NH₃ до 10%, по объему в взрывном отношении безопасно.

Не меньшее влияние, чем состав газа, на протекание реакции оказывает температура, при которой она проходит. Начало реакции, которое не трудно узнать по появлению белого тумана нитрата аммония, лежит около 300° Ц. Благодаря экзотермичности реакции температура быстро повышается, появляется красновато-бурый пар и при 350° реакция

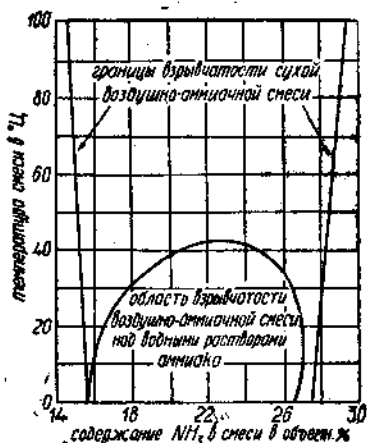


Рис. 13. Пределы взрывчатости сухой и влажной воздушно-аммиачной смеси в зависимости от температуры смеси, проходящей через водные растворы аммиака.

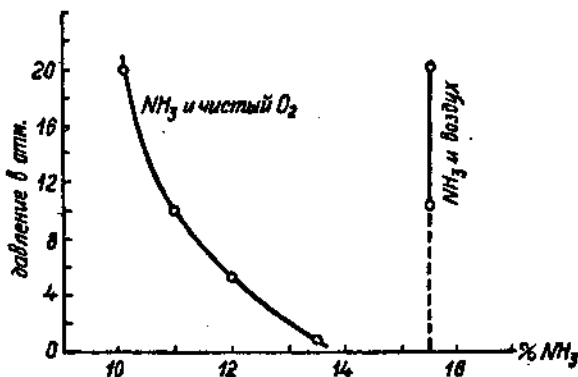


Рис. 14.

начинает идти довольно энергично. Нижеприводимая таблица указывает влияние температуры на количество образующихся окис-

лов азота, при соответствующей равномерной скорости воздушно-аммиачной смеси, содержащей 9,5% NH_3 , пропускаемую через обычную платиновую сетку поверхностью в 3,3 см^2 .

Температура печи	Выход NO в %	Колич. не про- реагировавшего NH_3 в %	Колич. моле- кулярного азота N_2 в %
350°	60,25	17,72	22,03
400°	84,66	3,43	11,91
450°	93,10	1,08	5,82
550°	92,65	—	7,35
615°	81,66	—	18,34
730°	71,89	—	28,11

Скорость реакции между 300 и 400° чрезвычайно возрастает. При 500° количество образующейся окиси азота достигает 96,73%, выше 450° не прореагировавшего аммиака в выходящих из контактного аппарата газах больше не наблюдается. По данным *Неймана* и *Розе* состав нитрозных газов в зависимости от температуры значительно меняется, как это и видно из следующей таблицы.

	350°	400°	450°	500°	600°	700°
Состав газа в процентах						
NH_3	17,72	3,43	1,08	—	—	—
N_2O	5,37	76,50	87,12	89,0	81,0	68,5
NO_2	5,88	8,16	5,98	7,0	8,0	8,5
N_2	22,03	11,91	5,82	4	11,0	23,0

На основании приведенных цифр, получаем диаграмму, приведенную на рис. 15.

Однако, следует сразу же отметить, что если *Нейман* и *Розе* дают оптимальную температуру контактирования, соответствующую приблизительно 500°Ц, то у большинства авторов нет сколько-нибудь близкого совпадения данных для температуры, соответствующей максимальному контактированию, как это и видно из сопоставления температур в следующей таблице:

Исследователи	Т-ра максимума контактирования в °Ц
<i>Нейман и Розе</i>	500
<i>Маяревский</i>	620
<i>Завабский и Фольмер</i>	650
<i>Андрусов</i>	680—785
<i>Парсонс</i>	900
<i>Перлей</i>	1010

Это различие в оптимальных температурах, отвечающих максимальному контактированию, объясняется тем, что каждой температуре соответствует свое время соприкосновения газового потока

с платиновой сеткой, то-есть при каждой температуре аммиачно-воздушная смесь должна пребывать в зоне реакции строго определенное время, соответствующее данной температуре. Несоблюдение этого условия неизбежно влечет к неполноте реакции и снижению выходов.

Андрусовым было показано, что каждой температуре соответствует своя определенная скорость газа, и эта зависимость между температурой, скоростью смеси и максимальным % превращения дана на рис. 16.

Работая на платиновой сетке с 3000 плетений на 1 см^2 и с диаметром нитей в $0,04 \text{ мм}$, он для графического представления полученных им данных откладывал на оси абсцисс температуры, а на оси ординат процент контактирования. Каждая кривая соответствует определенной постоянной скорости газовой смеси и пред-

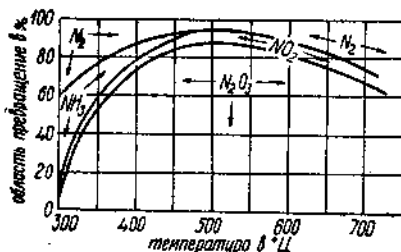


Рис. 15.

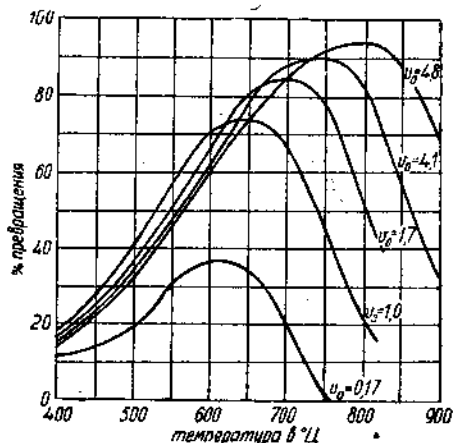


Рис. 16.

ставляет изменение выходов окиси азота в зависимости от температуры.

Скорость газовой смеси v_0 выражается числом кубических сантиметров аммиачно-воздушной или аммиачно-кислородной смеси, приведенной к 0° и 760 мм давления, проходящей в 1 секунду через 1 см^2 катализатора.

Из диаграммы следует, что при низких температурах в пределах до 550° выхода очень невелики и мало зависят от скорости.

При увеличении температуры при постоянной скорости газа выхода окиси азота увеличиваются и, достигнув своего максимума, снова быстро падают. Чем больше скорость, тем максимум и соответствующая ему температура становятся относительно выше.

Точно так же, увеличивая число сеток, удастся влиять как на скорость газового потока, соответствующего максимальному превращению, и соответствующую ему температуру, а также и на характер кривых, делая процесс менее чувствительным к изменениям температуры. Следует отметить, что зависимость длительности

соприкосновения газовой смеси с сеткой от числа сеток была изучена В. И. Маляревским, который показал, что:

1. При двух платиновых сетках максимум превращения лежит при температуре катализатора в 620° при содержании аммиака в смеси в количестве 9,2 объемных процентов и при времени соприкосновения катализируемых газов с сеткой от 0,00031 до 0,00044 сек.

2. При трех сетках наиболее высокие выходы получаются при содержании аммиака в смеси в 8,7 объемных процентах при длительности соприкосновения газовой смеси с катализатором в продолжение от 0,00033 до 0,00035 сек.

Применение одной сетки вообще следует считать недостаточным, так как при этом замечается проскок не прореагировавшего аммиака.

Таким образом, для получения возможных при данной температуре максимальных выходов, необходимо давать газовой смеси определенную скорость.

Для определения скорости прохождения катализируемого газа через контакт удобнее всего основываться на времени, в течение которого газовая смесь находится в зоне катализатора. Эта величина, характеризующая время соприкосновения газа с катализатором, называется временем контактирования, при чем она равна отношению свободного объема контактной сетки к секундному объему газа в условиях контактирования:

$$z = \frac{\text{Свободный объем сетки}}{\text{Секундный объем газа}} = \frac{v}{v'}$$

Если обозначить коэффициент, определяющий дробную часть свободного объема сетки, через k , площадь сетки, выраженную в м^2 , через s , диаметр нитей, выраженный в см через d , объем газовой смеси в м^3 при нормальных условиях, подаваемый в 1 сек., через v_0 , температуру контактной зоны через t , давление в атмосферах, под которым производится сжигание смеси, через P , то для одной сетки имеем:

$$z = \frac{k s d}{\frac{v_0(t+273)}{P \cdot 273} \cdot 100} = \frac{k s d P \cdot 273}{v_0(t+273) \cdot 100}$$

В это уравнение 100 входит в знаменатель для приведения d , выраженного в см , к метрам. Коэффициент k зависит от диаметра нити и числа петель на единицу площади сетки, и его можно определить следующим путем.

Число нитей на 1 см^2 равно $2\sqrt{n}$, где n — число петель на 1 см^2 .

Объем, занимаемый собственно сеткой, равен:

$$1 \cdot 2\sqrt{n} \cdot \frac{n \cdot d^2}{4}$$

Полный объем 1 см^3 сетки равен $1 \cdot d$.

Тогда

$$k = \frac{d - 2\sqrt{n} \frac{nd^3}{4}}{d} = 1 - 1,57 d\sqrt{n}.$$

Если вместо одной будет взято m сеток, то время контактирования будет:

$$z = \frac{273 P s d \cdot (1 - 1,57 d\sqrt{n}) \cdot m}{v_0 (t + 273) \cdot 100}.$$

Зная температуру, при которой протекает процесс, и время контактирования z , можно рассчитать или необходимую скорость газа, или размеры сеток и, таким образом, добиться максимально возможных выходов при соблюдении условий нужной концентрации аммиака в газовой смеси и рациональной конструкции контактного аппарата.

Время контактирования также можно рассчитать по скорости самого газа и пути, который он должен пройти через катализатор:

$$z = \frac{\text{Путь через катализатор}}{\text{Действительная скорость газа}} = \frac{l}{w_{\text{действ.}}}$$

Длина пути соответствует толщине сеток:

$$l = 1,1 dm \text{ см},$$

где m — число сеток, d — диаметр нити сеток в см, 1,1 — коэффициент (который при нескольких сетках должен входить и в первое уравнение) удлинения пути вследствие неплотностей наложения сеток, при чем понятно, что при $m=1$ сеток этот коэффициент также превращается в единицу.

Действительная скорость газа:

$$w_{\text{действ.}} = \frac{V_0 (273 + t)}{S \cdot k \cdot P \cdot 273}.$$

Беря $w_{\text{действ.}}$ в M , получим:

$$z = \frac{1,1 md}{w_{\text{действ.}} \cdot 100} = \frac{1,1 S d m P \cdot 273 \cdot (1 - 1,57 d\sqrt{n})}{(273 + t) \cdot 100 v_0}.$$

Этим уравнением пользовался *Либинсон* для вывода зависимости между временем соприкосновения и температурой.

Либинсон вывел для этой зависимости эмпирическую формулу.

Если брать отношение $-\frac{T}{\lg z}$ для данных, полученных различными авторами, то получается постоянная величина, как это видно из следующей таблицы:

Авторы	T абс., соответствующая максимальным выходам	Время соприкосновения, соответствующее данной температуре	$-\frac{T}{\lg z}$
Малышевский . .	893	$7,65 \cdot 10^{-4}$	286
Завадский	923	$5,5 \cdot 10^{-4}$	283
Андрусов	1058	$2,51 \cdot 10^{-4}$	276
Парсонс	1098	$1,0 \cdot 10^{-4}$	275
Заводские данные	1173	$7,62 \cdot 10^{-5}$	285
Перлей	1233	$4,6 \cdot 10^{-5}$	282

Среднее 282

Располагая по оси абсцисс значения T , полученные различными авторами, а по оси ординат соответствующие им логарифмы времени контактирования, получим диаграмму, приведенную на рис. 17.

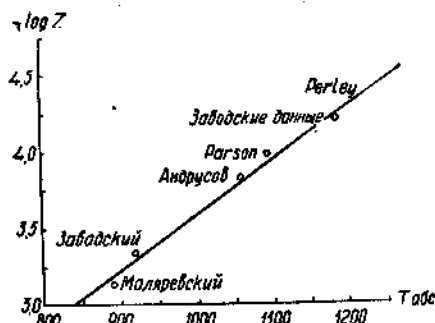


Рис. 17.

Из диаграммы видно, что все точки лежат приблизительно на прямой линии. Отсюда следует, что отрицательный логарифм времени соприкосновения газа с катализатором прямо пропорционален абсолютной температуре и подчиняется уравнению:

$$T = -282 \lg z.$$

Надо обратить внимание на то, что *Либлинсон* полагает, что эта формула применима и для других катализаторов. Однако, в последнем случае вместо коэффициента 282 следует применить коэффициент, присущий данному катализатору, так как коэффициент 282 оправдал себя только для платиновых сеток. Можно время соприкосновения вывести и более точным путем, учитывая действительную длину и объем нитей и действительную толщину катализирующей сетки. Необходимо принять во внимание перегибы нитей, получающиеся при плетении сетей. Как видно из рис. 18, свободный объем сеток будет равен:



Рис. 18.

$$v = 2 dms - 2 ms\sqrt{n} \cdot \frac{\pi d^3}{4} \cdot K,$$

где m — число сеток, s — площадь сетки в см^2 , d — диаметр нити в см , n — число отверстий на 1 см^2 и K — удлинение нитей вследствие перегибов.

Приближенно:

$$K = 4d\sqrt{n} \operatorname{arctg} \frac{1}{2d\sqrt{n}}.$$

Секундный объем газа при абс. температуре и давлении контактирования:

Тогда

$$v' = \frac{v \cdot T}{273 P} \text{ м}^3$$

$$z = \frac{v}{v'} = \frac{273 \cdot 2 \cdot m \cdot d \cdot s \cdot P (1 - 3,14d^2 - n \operatorname{arctg} \frac{1}{2d\sqrt{n}})}{v_0 T \cdot 10^6}$$

Это выражение можно упростить, если принять, для применяющихся сеток, как среднее из обычных условий $d\sqrt{n} = 0,25$.

Тогда приближенно получим:

$$z = \frac{4,3 \cdot d \cdot m \cdot s \cdot P}{v_0 T} \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$$

и, если известен действительный объем газов, то:

$$z = \frac{1,6 \cdot d \cdot m \cdot s}{v'} \cdot 10^{-6} \text{ сек.,}$$

где d берется в см, s в см² и v' в м³ при температуре контактирования в °Ц.

ТЕОРИЯ КОНТАКТНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

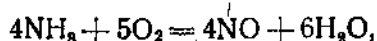
Если производство азотной кислоты при переходе от старинного способа получения ее из селитры и серной кислоты на контактное окисление аммиака на платиновом катализаторе испытало ряд чрезвычайных и при том прогрессивных изменений, как в форме самого катализатора, так и в устройстве контактных аппаратов и технологических методах проведения процесса, то в теории процесса почти не произошло никаких сдвигов, несмотря на чрезвычайное расширение наших физико-химических знаний.

В самом деле, от платиновой жести, свернутой спиралью в аппаратах *Оствальда*, перешли к горизонтально расположенным тончайшим сеткам, имевшим незначительную поверхность в аппаратах *Кайзера*, и через их модификацию в конверторах в Хехсте перешли к аппаратам *Франка-Каро-Бамага* с поверхностью сетки в 1 м² и больше, и далее к аппаратам *Барта* и *Парсонса* с сплетенными из более толстых проволок сетками, поставленными вертикально. Даже самые условия ведения процесса существенно изменились и для полноты поглощения окислов азота не только стали прибегать к методам глубоких охлаждений, предложенных *Тониолом*, но также и к абсорбции окислов под давлением в установках *Фаузера*, где контактный процесс проводится под

обыкновенным давлением и компрессия распространяется лишь на процесс поглощения окислов и образование азотной кислоты. Но и этот процесс был заменен способом *Дюпона*, где все стадии, начиная от контактирования и кончая адсорбцией, ведутся под давлением в 7—8 атм.

Однако, нельзя не констатировать, что чрезвычайная неясность, господствующая в отношении механизма каталитического процесса, протекающего на платиновой сетке, значительно тормозила и тормозит развитие и прогресс этого производства.

Так, например, предполагали, после работ *Оствальда*, а затем *Неймана* и *Розе*, что процесс окисления аммиака протекает с увеличением объема по формуле:

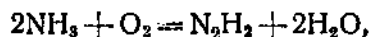


при чем в нормальных заводских условиях, по убеждению *В. И. Маляревского*, эта реакция преобладает, и выход NO обычно составляет около 90% с колебаниями в ту или другую сторону.

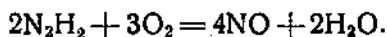
Исходя из вышеприведенного, *Маляревский* говорит, что проведение процесса под давлением наталкивается на то, что „окисление аммиака идет с увеличением объема, вследствие чего катализ под давлением снижает эффективность реакции (принцип *Ле-Шателье*) и при том в тем большей степени, чем выше сжатие“.

Таким образом, вышеприведенное написание уравнения окисления аммиака приводило к техническому усложнению процессов, затрудняло проектирование и задержало осуществление установок под давлением.

В течение ряда лет производились постоянные попытки вскрытия сущности механизма окисления аммиака на катализаторах. Из них прежде всего следует остановиться на исследованиях *Рашига*, который сводит сущность происходящего процесса к образованию промежуточного соединения — диимида, по реакции:



при чем диимид переходит в дальнейшем в окись азота:



Гофман, работая над окислением аммиака при помощи щелочных металлов, активированных тяжелыми металлами (Fe, Mn, Co, Ni, Cu), получил при температуре 360° сразу селитру с очень большими выходами. По его мнению роль тяжелых металлов в данном случае сводится к роли гидрирующих катализаторов, и процесс протекает по уравнению:



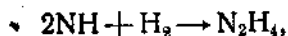
Получаемый таким образом имид дает далее производные азотной

кислоты. Нахождение в конечном газе около 3% водорода *Гофман* рассматривает как подтверждение его предположений.

Кроме того, из имида возможно образование гидразина:



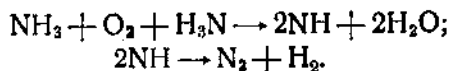
или



а также



Существование имида, как индивидуально изолируемого вещества, было доказано *Lewis*'ом и *Hulthen*'ом и *Nakamur*'ой. Гидразин, который мог образоваться при протекании реакций согласно вышеприведенным уравнениям, был обнаружен *Гофманом* и *Виллем*. При образовании аммиака из азота и водорода в присутствии небольших количеств кислорода *Гофманом* был обнаружен гидразин и без катализатора при окислении аммиака в пламени. При пропускании аммиачного газа с небольшой примесью кислорода при 340—400° через медную стружку *Гофман* получил в конечном газе водород и азот в отношении 1:1. По мнению *Гофмана* последнее возможно только тогда, когда реакция протекает по уравнениям:



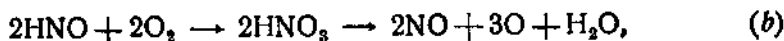
По *Гофману* получающийся имид является тем промежуточным соединением, которое и дает кислородное соединение азота.

Наибольшей популярностью в настоящее время пользуется гипотеза протекания окисления аммиака, принадлежащая *Боденштейну* и *Андрусову*. Они предполагают, что промежуточным продуктом является гипотетическое вещество — нитроксил, HNO . По мнению этих авторов, нитроксил — чрезвычайно непрочное и потому до сих пор не изолированное в свободном виде соединение. Впрочем, при обыкновенной температуре известно соединение $\text{NH}(\text{OH})_2$, которое можно рассматривать, как гидрат нитроксила.

Таким образом, по мнению этих авторов первой ступенью взаимодействия аммиака с кислородом является образование промежуточного соединения — нитроксила:



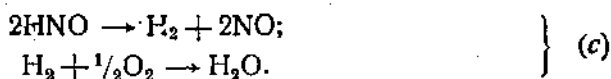
Образовавшийся нитроксил может реагировать со всеми компонентами газовой смеси, т. е. с O_2 , NO и т. д.:



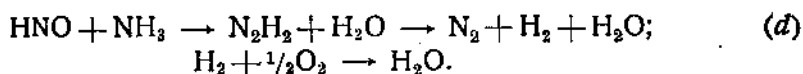
или, что то же самое:



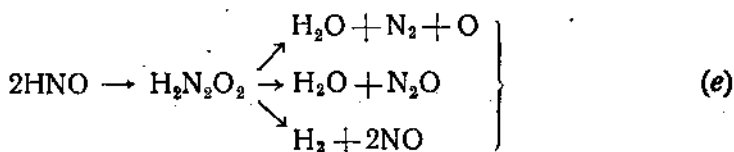
Взаимодействие HNO с O_2 с образованием NO может происходить путем диссоциации HNO с последующим сгоранием выделившегося водорода до воды:



Нитроксил может также реагировать и с еще не вступившим в реакцию аммиаком по уравнениям:

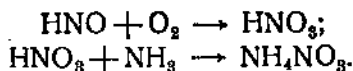


Кроме того, возможна и такая реакция:



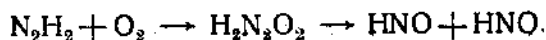
Выход окиси азота по этим реакциям зависит от скорости реакции (a), (b), (d), (e). Скорость реакции (a) значительно больше всех остальных, так как вероятность столкновения молекулы аммиака с молекулой кислорода, по сути написания приведенных здесь формул, является наибольшей. Для протекания реакции образования нитроксила из аммиака и кислорода необходимо наличие активного катализатора; остальные реакции, вероятно, могут протекать очень быстро и в отсутствии катализатора. Поэтому, по мнению *Андрусова*, эти реакции могут протекать гомогенно и после ухода газовой смеси из зоны катализатора.

Либинсон, в качестве примера, подтверждающего теорию *Андрусова*, приводит тот факт, что при прорыве сетки в производственных условиях сразу образуется туман стойкого азотнокислого аммония, что можно, по его мнению, объяснить только образованием NH_4NO_3 :

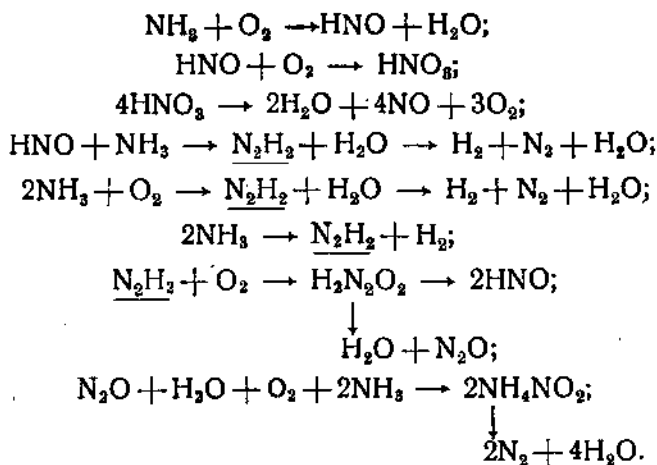


Этим же фактом *Либинсон* объясняет и неудачу получения окислов азота *Гофманом* на щелочных катализаторах, так как образующаяся HNO_3 сразу давала с катализаторами селитру.

Однако, *Либинсон*, являясь сторонником нитроксильной теории, не принимает ее полностью так, как ее дает *Андрусов*, считая, например, неправильной реакцию взаимодействия нитроксила с аммиаком с образованием диимида и окисление диимида до нитроксила по уравнению, предложенному *Иоссом*:

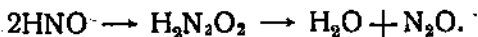


В общем виде промежуточные реакции, по *Андрусову* и *Боденштейну*, *Либлинсон* дает в следующей схеме:

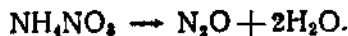


Нагель, работая над окислением аммиака в присутствии MnO_2 в качестве катализатора, заметил, что при большой скорости газовой смеси, как главный продукт, получается окись азота NO ; при уменьшении скорости и снижении температуры ниже 500° в качестве главного продукта получается закись азота, N_2O , с выходами до 90%. При дальнейшем понижении температуры и уменьшении скорости газового потока получается смесь N_2 и O_2 .

Этот характер протекания реакций в зависимости от скорости газового потока и температуры *Нагель* объясняет образованием в качестве промежуточного продукта нитроксила:



При этом *Нагель* указывает, что нитроксил может образоваться или непосредственно или окислением свободного имида. Однако, существует некоторая возможность образования закиси азота N_2O и за счет NH_4NO_2 :



Беря под защиту гипотезу *Андрусова* и считая возможным и убедительным протекание реакции окисления аммиака через нитро-

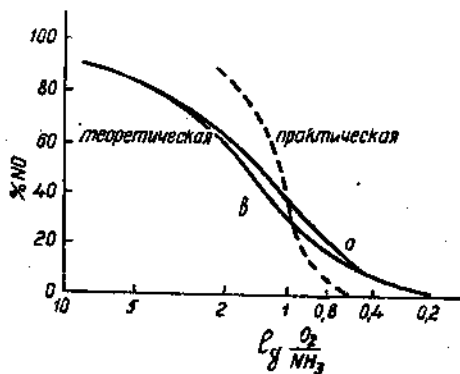
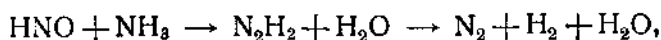


Рис. 19.

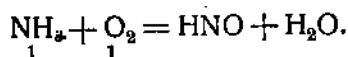
ксил, *Боденштейн* для подтверждения этих представлений приводит диаграмму (рис. 19), на которой он по оси ординат откладывает % превращения, а по оси абсцисс логарифмы отношения $\frac{O_2}{NH_3}$. На рис. 19 верхняя сплошная линия *a* представляет идеальные выходы при расчете их в предположении, что водород, образующийся по реакции:



остается свободным; нижняя линия *b* дает выходы в предположении, что водород сгорает в воду.

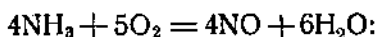
Из диаграммы видно, что при $O_2 > NH_3$ наблюдаемые значения значительно выше идеальной кривой, а при $O_2 < NH_3$, ниже идеальной кривой.

При отношении $\frac{O_2}{NH_3} \leftarrow 1$ кривые пересекаются, т. е. идет образование нитроксила:



Однако, сложность всех этих реакций (полимолекулярность их) и необходимость протекания ряда последовательно идущих процессов для осуществления

получения конечного продукта говорят за то, что с чисто кинетической точки зрения принятие их, как отображающих механизм протекания реакции окисления аммиака на платиновой сетке, было бы совершенно абсурдным. *Боденштейновско-Андрусовское* изображение процесса так же, повидимому, неправильно, как и допущение протекания реакции по формуле:



Протекание реакции через нитроксил требует совершенно иных свойств у катализаторов, осуществляющих окисление аммиака в окислы азота.

Все такие катализаторы осуществляют окислительный процесс тем лучше, чем больше они катализируют и процесс расщепления аммиака. Это видно не только из работ *Ададунова*, но также и *Андрусова*, давшего в диаграмме (рис. 20) зависимость между температурой, временем соприкосновения и % диссоциации аммиака на платине.

Процесс расщепления и процесс окисления идут на таких ката-

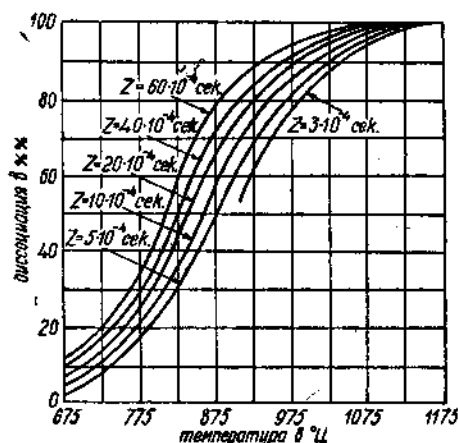


Рис. 20.

лизаторах параллельно, и активность катализатора в отношении окислительного процесса возрастает прямо пропорционально его активности в отношении протекающего на нем каталитического расщепления NH_3 , так что нитрокислая теория, вводя лишнее усложнение, фактически не вносит никаких улучшений, как и прежняя формула, приводившая к выводу об отрицательном влиянии давления на протекание катализа. Интересно, что к выводу об отрицательном влиянии давления присоединился и Фаузер, производивший исследования с двумя сетками, положенными одна на другую, при диаметре ниток в 0,04 мм и 3600 плетениях на 1 см² при весе 1 м² сетки в 430 г.

Полученные Фаузером результаты сведены в следующую таблицу:

Условия опыта	Вес NH_3 , окисляющегося в течение суток на 1 м ² сетки, в г	Вес HNO_3 , получаемой в течение суток на 12 пластины, в кг	Время контакта в секундах	Выход в %
Без давления	0,7	2,76	$1,8 \times 10^{-4}$	91,6%
5 атм. давления	3,3	12,90	$2,2 \times 10^{-4}$	91,2%

Из таблицы видно, что увеличение давления вызывает снижение выхода приблизительно на 5%. Можно было бы и не останавливаться на этой незначительной разнице между выходами в 91,6% и 91,2%, которая могла проистекать, с одной стороны, от несовершенства эксперимента, а с другой, — от несоблюдения присущих прохождению реакции под давлением специальных оптимальных условий, если бы Фаузер в своей недавней работе снова не повторил этих выводов, направленных против проведения контактирования под давлением. Фаузер говорит, что экспериментально им было установлено, что под давлением в 4 атм. наибольшая конверсия составляет 90%, тогда как при атмосферном давлении легко получается 95 и даже 96% выхода окислов азота.

Зависимость процента превращения от давления Фаузером выражена в приводимой ниже диаграмме (рис. 21).

Это ухудшение конверсии, по мнению Фаузера, объясняется увеличением объема, получающегося в результате реакции:



которое, согласно законам равновесия, облегчается уменьшением давления, и, таким образом, с повышением давления увеличивается процент неокисленного аммиака, дающего нитрит аммония, разлагающийся с образованием элементарного азота и воды,

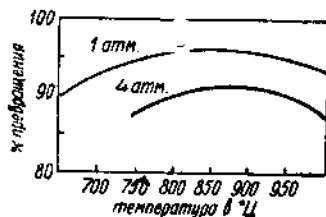
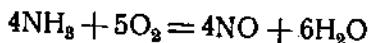


Рис. 21.

Однако, практическое осуществление окисления аммиака под давлением на платиновой сетке, хотя бы, например, в установках *Дюпона*, опрокинуло все эти притянутые к привычным стехиометрическим представлениям выводы, показав, что при применении давления даже в 6—7 атм. выходы стойко держатся в пределах 90—98%.

Таким образом, уже этот один факт сам по себе с полной определенностью говорит за то, что уравнение:



ни в каком случае не отражает истинного протекания реакции. В этом факте несоответствия уравнения действительному протеканию реакции в сущности нет ничего исключительного, так как углубленная проработка и изучение кинетики реакций за последние годы показала с полной очевидностью, что в подавляющем большинстве случаев те стехиометрические уравнения, которые мы пишем, совершенно не соответствуют истинному порядку протекания реакций, который в действительности почти всегда бывает гораздо более низким. Даже из чисто кинетических соображений не трудно с уверенностью заключить, что реакция, требующая для осуществления одновременного соприкосновения 9 соударяющихся молекул, была бы реакцией, идущей с исключительной медленностью, так как мы знаем, что чем выше порядок реакции, тем медленнее ее протекание. Даже для тримолекулярных реакций в газах, как это показал *Траутц*, возможность тройного удара настолько незначительна, что действительные тримолекулярные реакции являются почти невозможными. Такой знаток газовых реакций как *Хиншельвуд* утверждает, что „если кроме взаимного столкновения, необходима еще и заметная для наблюдения энергия активации, то скорость реакции будет исчезающе малой“.

Отсюда, почти полная невозможность реакций выше второго порядка является приговором для всех стехиометрических уравнений, дающих реакциям окисления аммиака порядок выше второго. Скорость же реакции, выражаемая временем соприкосновения катализируемой газовой смеси с сеткою в $2,51 \cdot 10^{-1}$ — $4,6 \cdot 10^{-1}$ сек., делает допущение высокого порядка для реакции окисления аммиака мало вероятным.

К невозможности протекания реакции с увеличением объема приводит также и то обстоятельство, что около сетки перед контактированием и после контактирования даже при совершенно симметрическом устройстве контактного аппарата разница в давлениях колеблется около ± 0 , что свидетельствует о почти полной одинаковости объемов как реагирующей смеси, так и продуктов каталитической реакции.

Можно сказать, что вскрытие механизма реакции, познание которого так настоятельно необходимо как для проектирования, так и для руководства процессом, надо искать не в составлении тех или иных стехиометрических уравнений с применением в них гипо-

тетических промежуточных соединений вроде нитроксила *Андрусова* или диимида *Рашига*, но только в применении к процессу известных физико-химических закономерностей и, прежде всего, в изучении кинетики данной реакции.

Для того, чтобы понять сущность процессов окисления аммиака, протекающего на платине, прежде всего необходимо выяснить порядок этой реакции. Для этого можно воспользоваться способом, предложенным *Вант-Гоффом*. Зная, что скорость реакции пропорциональна x -ой степени концентрации веществ, участвующих в реакции, проведём процесс с двумя различными концентрациями a_1 и a_2 исходного вещества.

Тогда:

$$-\frac{da_1}{dt} = k \cdot a_1^x \quad \text{и} \quad -\frac{da_2}{dt} = k \cdot a_2^x.$$

Деля первое уравнение на второе и логарифмируя полученное, имеем для порядка реакции x следующее выражение:

$$x = \frac{\lg \frac{da_1}{dt} - \lg \frac{da_2}{dt}}{\lg a_1 - \lg a_2}.$$

Заменяя применительно к нашему случаю $\frac{da}{dt}$ конечными разностями, возьмем за исходные данные, по *Нейману* и *Розе*, следующие величины процентного содержания NH_3 и степени превращения:

°C	% NH_3	% превращения
450	3,22	98,7
450	6,00	96,1
450	8,65	93,1

Приняв время соприкосновения газовой смеси с платиновой сеткой равным 0,00035 сек., что близко совпадает со временем, вычисленным по формуле *Либинсона*:

$$T = -282 \lg z,$$

где T — абсолютная температура, а z — время соприкосновения газовой смеси с платиновой сеткой, получим, относя превращение к 0,0001 сек., следующие три значения для порядка реакции:

1) t	a_1	$\frac{\Delta a_1}{\Delta t}$	t	a_2	$\frac{\Delta a_2}{\Delta t}$
0	0,60	0,0148	0	0,0322	0,0091
0,00035	0,0033		0,00035	0,0004	
Среднее $a_1 = 0,0317$			Среднее $a_2 = 0,0163$		

откуда

$$x = \frac{\lg 0,0148 - \lg 0,0091}{\lg 0,0317 - \lg 0,0163} = 0,98,$$

2) t	a_1	$\frac{\Delta a_1}{\Delta t}$	t	a_2	$\frac{\Delta a_2}{\Delta t}$
0	0,0322	0,009036	0	0,0865	0,0230
0,00035	0,0004		0,00035	0,0060	
Среднее $a_1 = 0,0163$			Среднее $a_2 = 0,04625$		
откуда					

$$x = \frac{\lg 0,0230 - \lg 0,009036}{\lg 0,04625 - \lg 0,0163} = 0,89$$

и, наконец,

3) t	a_1	$\frac{\Delta a_1}{\Delta t}$	t	a_2	$\frac{\Delta a_2}{\Delta t}$
0	0,0865	} 0,0230	0	0,0600	} 0,0148
0,00035	0,0060		0,00035	0,0033	
Среднее $a_1 = 0,04625$			Среднее $a_2 = 0,0317$		

откуда

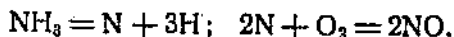
$$x = \frac{\lg 0,0230 - \lg 0,0148}{\lg 0,04625 - \lg 0,0317} = 1,16.$$

Беря среднее из трех полученных значений, имеем для порядка реакции:

$$x = \frac{0,98 + 0,89 + 1,16}{3} = 1,01.$$

Отсюда мы должны смело сделать неизбежный вывод, что реакция окисления NH_3 на платиновой сетке является реакцией первого порядка.

Так как скорость и порядок реакции определяются наиболее медленным процессом, и так как реакции первого порядка являются по существу реакциями разложения, то нетрудно установить, какой из участников реакции обуславливает мономолекулярный характер протекания процесса. Если принять во внимание легкость термической диссоциации аммиака и чрезвычайную трудность диссоциации молекулы кислорода, то напрашивается сама собою мысль, высказанная в свое время *Завадским*, что фактором, обуславливающим первый порядок реакции, является диссоциация аммиака, которая при гетерогенном ее протекании, по *Хиншельвуду*, является явно мономолекулярной реакцией. *Завадский* представляет, что первой стадией процесса является распад аммиака, а затем уже происходит образование окиси азота за счет азота *in statu nascenti*:



Однако, необходимо оговориться, что истинный порядок реакции не всегда совпадает с вычисленным по методу *Вант-Гоффа* для гетерогенно протекающих процессов. Совпадение имеет место

только в том случае, если адсорбция реагирующих газов мала. Как раз это условие мы и имеем для платиновой сетки при 450° не только для аммиака и кислорода, но, как указывает *Раковский*, и для продуктов разложения аммиака.

Одним из важнейших показателей порядка реакций является взаимоотношение между временем превращения и парциальным давлением.

Для мономолекулярных реакций время половины превращения не зависит от начальной концентрации, тогда как для бимолекулярных реакций оно обратно пропорционально начальной концентрации. При этом для газов концентрация пропорциональна парциальному давлению, если объем системы остается постоянным.

Применимость этой закономерности можно подтвердить примером, приведенным в следующей таблице:

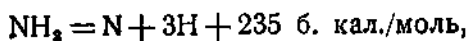
Термическое разложение закиси азота (N_2O)		Термическое разложение фосфористого водорода (PH_3)	
Начальное давл. в мм Hg	Время половинного превращения в сек.	Начальное давл. в мм Hg	Время половинного превращения в сек.
296	255	707	84
139	470	79	84
52,5	860	37,5	83

Из таблицы видно, что разложение закиси азота является кинетически бимолекулярным, разложение же фосфористого водорода, протекает гетерогенно мономолекулярно.

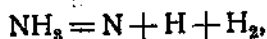
Отсюда становится понятным, что для мономолекулярной реакции разложения аммиака при неизменной скорости прохождения газового потока через катализирующую сетку процент превращения остается неизменным, независимо от давления, и при давлении в 6—7 атм. он так же, как и при 1 атм., свободно достигает 96% -ного выхода окислов азота.

Таким образом, имеются все основания считать реакцию окисления NH_3 реакцией первого порядка. Если при окислении аммиака диссоциация его является первичным процессом, то, прежде всего, следует остановиться на том, как эта диссоциация протекает.

Работами *Шваба*, *Хиншельвуда*, *Брука* и других установлено, что энергия активации NH_3 на Pt не превышает обычных для гетерогенных реакций теплот активации и колеблется приблизительно около 40 кал. при низких давлениях, т. е., иными словами, распад аммиака в данном случае протекает не более трудно, чем, например, распад H_2 . Поэтому трудно допустить, чтобы первичная реакция разложения аммиака протекала бы по формуле, данной *Завадским*:



так как мы видим, что при таком ходе реакции количество тепловой энергии достигало бы весьма большой цифры в 235 б. кал. Поэтому более вероятно, что распад протекает по уравнению:



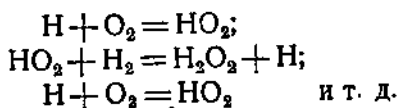
для которого требуется всего 135 б. кал., что близко соответствует энергии активации при гомогенном распаде, определяемой многими авторами в 130—140 б. кал. Поэтому при гетерогенном катализе можно рассматривать первичный процесс так, что молекула, поднятая на достаточно высокий энергетический уровень, распадается по уравнению:



Выделяющийся при разложении атомарный водород должен иметь чрезвычайно большое значение во всем дальнейшем ходе окислительного процесса. Согласно данным *Лангмюра* и его сотрудников атомарный водород имеет совершенно своеобразную способность реагировать с кислородом и восстанавливать окиси платины и вольфрама при комнатной температуре. При этом чрезвычайно важным является тот факт, что платина сохраняет водород в активированном состоянии. Так, например, *Андерсон* показал, что процесс восстановления окиси меди водородом протекает при 86° (т. е. на 20° ниже обычной температуры процесса, лежащей около 115°), если водород предварительно пропущен над платинированным асбестом.

Реакционная способность атомарного водорода по отношению к кислороду даже при комнатной температуре весьма велика. Да и вообще скорость реакции между водородом и кислородом принимает характер взрыва уже при довольно небольших температурах, лежащих вблизи температурных условий контактного окисления NH_3 на Pt.

Недавно *Габер* и *Бонгофер* вычислили, что температура взрыва водородно-кислородной смеси не превосходит 500°. При этом *Хиншельвудом* было доказано наличие вблизи взрыва разрывающихся цепей, при чем реакция, будучи типично гетерогенной при малых температурах, в этом температурном пределе переходит в объем и делается цепной. Эту цепную реакцию между водородом и кислородом *Маршалл* дает в виде следующей схемы:



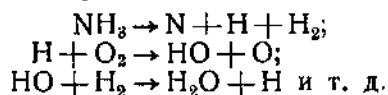
Однако, такое протекание цепной реакции при окислении аммиака вряд ли возможно, так как, во-первых, при таком механизме окисление азота протекало бы за счет перекиси водорода, а, во-вторых, сам азот, при разложении аммиака выделяющийся в атомарном состоянии (*in statu nascendi*), не остается лишь индифе-

рентным компонентом газовой смеси, а, в свою очередь, оказывает влияние на протекание цепной реакции.

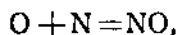
Н. Н. Семенов считает, что чем больше разбавлена реагирующая смесь инертным газом, тем более затруднена диффузия цепи к стенке, чем больше число звеньев цепи, тем больше скорость реакции. Но азот в нашем случае мы никоим образом не можем считать находящимся в инертном состоянии. На основании работ различных авторов, а в том числе и согласно данным *Либлингсона*, при получении чистого азота методом сжигания водорода кислородом, в различных отходящих газах всегда получается заметное количество окиси азота. Температура в $600-700^\circ$ протекающей при этом реакции не допускает объяснения образования NO термическим путем. Окисление перекисью водорода молекулярного азота вообще не происходит, а потому в данном случае приходится допустить, что окисление протекает за счет атомарного кислорода, которому в цепи *Маршалля* не имеется места.

В 1928 г. *Бонгофер* и *Рейнгардт* опубликовали интересную работу о распаде нагретого водяного пара на водород и свободный гидроксил. Целый ряд появившихся вслед за этим других работ, также показавших наличие при высоких температурах гидроксильного иона, делают в реакции соединения водорода с кислородом в температурных и прочих условиях окисления аммиака возможным развитие цепи через гидроксил.

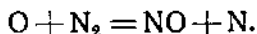
Схема, которой отвечает протекающая здесь реакция, может быть представлена в следующем виде:



При этом, наряду с основной реакцией, идет параллельная, чрезвычайно быстро протекающая реакция окисления азота, образующегося при развитии атомарного кислорода по схеме:

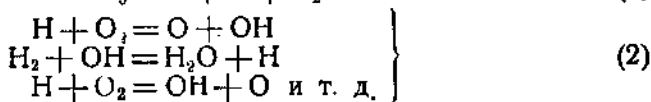


или, если рекомбинация азота успела завершиться, по уравнению:



Паскаль, основываясь на рассмотрении выходов при дуговом способе получения окислов азота, приходит к выводу, что наличие этих двух реакций подтверждается и экспериментально.

Исходя из всего изложенного, можно протекание реакции окисления аммиака представить в виде следующей схемы:

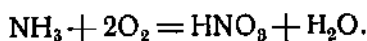


Брутто-реакция: $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = (\text{OH} + \text{NO} + \text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

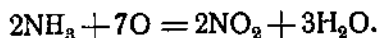
Рассматривая эту схему, мы видим, прежде всего, основываясь на приведенных ранее данных, что реакция расщепления аммиака (1) при ее гетерогенном в данном случае протекании, является мономолекулярной, и поэтому ее константа скорости будет независима от величины давления, т. е. сжат ли газ, смешан ли с другим газом, или он будет разряжен, при данной температуре из n молекул NH_3 диссоциирует одно и то же число их.

Реакция (2), как цепная, обладает чрезвычайно большой скоростью и так как она протекает без изменения объема, то увеличение давления не смещает равновесия в неблагоприятную сторону.

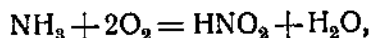
И, наконец, реакция (3) протекает с уменьшением объема и потому увеличение давления благоприятно действует на повышение выходов, что мы и видим из практики *Дюпоновской* установки и что целиком соответствует брутто-реакции:



Чрезвычайно характерно, что в герм. пат. 292 084 Союз Немецких Фабрикантов в Мангейме уже давно указывал, что при применении платиново-иридиевого контакта более высокое, чем атмосферное, давление благоприятно действует на улучшение выходов и что в свое время для окисления аммиака давалась для установки в Хехсте *Оствальдом* следующая практическая формула для существующих в процессе отношений:



Правильность сделанных заключений о схеме реакции подтверждается также и тем обстоятельством, что, исходя из данного механизма реакции, мы должны допустить, что при применении воздушно-аммиачной смеси, в которой кислорода будет около 19%, теоретически можно сжечь лишь 9.5% кислорода, и формула, выражающая суммарно брутто-реакцию:



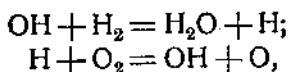
дает при вычислении ту же цифру.

На практике кислорода воздуха хватает на сжигание смесей с содержанием не более 9,7 — 9,8% NH_3 , при чем в этом случае избыток аммиака против теории может объясняться только подсосом воздуха в систему. Точно так же на основании выдвинутого здесь механизма становится вполне понятным ухудшение выходов с увеличением крепости газа, так как окисление аммиака согласно приведенной схемы связано с реакцией окисления водорода. Согласно работам *Лангмюра*, скорость реакции между водородом и кислородом в присутствии платины пропорциональна парциальному давлению кислорода и обратно-пропорциональна парциальному давлению водорода. Поэтому, конечно, увеличение количества диссоциирующего под влиянием катализатора аммиака, неизбежно будет замедлять реакцию окисления водорода, а тем самым и

азота. Однако, этому, как будто, противоречат наблюдения *Альберта* и *Франка*, установивших, что добавление к аммиачной смеси чистого водорода повышает выхода, и получивших на платиновой сетке следующие результаты:

$\% \text{NH}_3$	$\% \text{O}_2$	$\% \text{N}_2$	$\% \text{H}_2$	$\% \text{ вы-}$ хода
10	16	72	—	89,0
10	28	62	—	91,0
10	28	52	10	94,0

Эти данные были бы совершенно непонятны ни с точки зрения *Андрусовской* теории, ни с точки зрения *Завадского*, если не принимать во внимание механизма цепной реакции протекающей через гидроксил:



при котором увеличение содержания молекулярного водорода в смеси приводит к увеличению содержания атомарного водорода, увеличивающего, в свою очередь, и содержание атомарного кислорода, и тем самым способствующего увеличению количества окисленного азота. Увеличение количества азота путем диссоциации аммиака, хотя бы и *in statu nascendi*, без соответствующего увеличения количества кислорода, конечно, только понижает выхода.

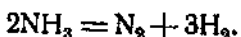
Для полноты проверки правильности построенного механизма реакции следует приложить его к объяснению существующей температурной зависимости времени соприкосновения газов с платиновой сеткой, для которого *Либинсоном* дана эмпирическая формула:

$$T = -282 \lg z.$$

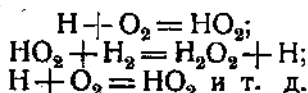
Для того, чтобы разобраться в сущности этой зависимости, необходимо принять во внимание, что при отсутствии катализатора окиси азота не получается совершенно. Даже при сжигании аммиака в чистом кислороде под давлением, когда концентрация кислорода высока, все же в отсутствии катализатора получается лишь свободный азот и вода. При каталитическом же процессе почти весь аммиак превращается в окись азота. Таким образом, мы должны сделать вывод, что без катализатора реакция идет исключительно в сторону образования воды и весь окислительный процесс проходит без участия азота, который остается инактивным.

Причиной такого различия между катализированным и некатализированным процессом может быть, прежде всего, самый характер термического разложения аммиака, обуславливающий и характер цепной реакции соединения водорода с кислородом. Если гетерогенно протекающая в присутствии катализатора диссоциация аммиака является мономолекулярной реакцией, то при гомогенном термическом разложении процесс становится бимолекулярным.

Совершенно ясно, что в последнем случае создаются благоприятные условия для образования молекулярного азота:



Так как этот распад в присутствии кислорода имеет характер взрыва, то и здесь реакция соединения водорода с кислородом должна быть связана с образованием цепей, но идет она уже не через гидроксил, а по схеме *Маршалля*:



Развитие такого рода цепей, не дающих атомарного кислорода, и является причиной отсутствия сопряженного окисления азота, в то время как развитие цепей, идущих через гидроксил, обуславливает окисление аммиака до окислов азота.

Ясно, что основным моментом здесь является мономолекулярный распад аммиака и протекание соединения водорода и кислорода через гидроксил, что требует от катализатора не только активирующего влияния на диссоциацию NH_3 , но также и возбуждающего влияния на кислород, предшественствующего образованию таких комплексов как HO_2 и H_2O_2 .

Исходя из этого, становится понятным и зависимость времени соприкосновения от температуры.

Как известно окись азота при высоких температурах, начиная от 900° , способна чисто термически распадаться на кислород и азот, и этот распад при 1200° достигает уже 60%. В присутствии ката-

лизаторов распад этот не только ускоряется, но и начинает протекать при значительно более низких температурах.

Андрусов дает следующую зависимость диссоциации NO на платиновой сетке в условиях протекания контактного окисления аммиака (рис. 22).

Из диаграммы видно, что на платиновом катализаторе уже при 925° распад окиси азота даже при таких больших скоростях газового потока, как, например, при времени соприкосновения в 0,005 сек. достигает 25% и совершенно ясно, что как и в дуговом способе, так и здесь необходим для сохранения образовавшейся окиси азота возможно быстрый вывод ее из катализирующей зоны. Увеличение температуры и увеличение слоя катализатора неизбежно требует уменьшения времени соприкосновения ради сохранения высоты выхода.

Следует остановиться еще на том, что при очень высоких температурах, когда реакция отходит от своего оптимума, или при избытке аммиака, т. е. в обоих случаях, когда катализатор не

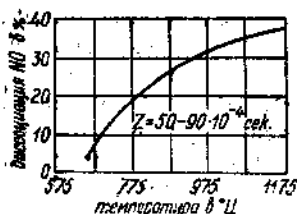
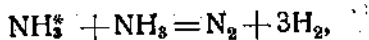


Рис. 22.

справляется с задачей доведения проходящих через него молекул NH_3 до энергетического уровня, вызывающего их распад в конечных продуктах, образуется водород. Это образование водорода легко можно объяснить реакцией:



т. е. частичным переходом реакции в бимолекулярный процесс распада аммиака.

КОНТАКТНЫЕ ЯДЫ ДЛЯ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

При работе с платиновыми сетками в качестве катализаторов при контактном окислении аммиака, аммиак, идущий в качестве сырья на получение воздушно-аммиачной смеси, не всегда обладает нужной чистотой. Между тем, чистота аммиака и отсутствие в нем вредных, отравляющих платиновую сетку, примесей оказывает чрезвычайно сильное влияние и на процент превращения и на длительность службы сеток. Практически чистым аммиаком может являться только аммиак, полученный синтетическим путем, когда сам каталитический процесс соединения водорода и азота требует достаточно большой чистоты исходных продуктов, гарантирующей платиновые сетки от отравления вредными примесями.

Если же в качестве сырья пользоваться аммиаком, полученным из цианамиды или даже полученным как побочный продукт коксования, то воздушно-аммиачная смесь всегда содержит вредные примеси. Сероводород, фосфористый водород, водородистый кремний, ацетилен и т. д. неизбежно содержатся в аммиаке, полученном из цианамиды; при коксовом же аммиаке в качестве вредных примесей, главным образом, наблюдают сероводород и цианистоводородную кислоту. Эти примеси всегда оказывают вредное влияние на работу платиновых катализаторов. Из них только производные циана окисляются так же хорошо, как и аммиак, и их азот может перейти в окислы азота; однако, остальные примеси изменяют термические условия реакции, снижают выходы и постепенно изменяют самый катализатор, нередко вступая с ним в соединение. Бауман нашел, что платиновая сетка при сгорании на ней аммиака, полученного цианамидным способом, постепенно покрывается серовато-белым налетом, образование которого нельзя было объяснить наличием окисляющихся на сетке взвесей, присутствующей в воздушно-аммиачной смеси пыли, так как воздушно-аммиачная смесь перед поступлением на катализатор тщательно фильтровалась. При более длительном процессе налет увеличивается, вызывая снижение выходов окислов азота. При более внимательном исследовании выяснилось, что налет состоит из кремнекислоты, загрязняющей и экранирующей поверхность сетки. При получении карбида кальция из извести и кокса в электрических печах образуются также и силициды, остающиеся в карбиде при

его азотирования неизменными или же соединяющиеся с азотом. При выделении из цианмида кальция аммиака образуются также и летучие силициды, как, например, кремневодород, силиконитриды, а возможно также и комплексные кремне-азотистые соединения. Эти летучие соединения попадают в аммиачный газ и влияют на отравление платинового катализатора, окисляясь на нем в кремнекислоту. Так, например, при добавлении водородистого кремния, образующегося из карбида кремния, к чистому аммиачному газу, такая смесь начинает производить то же характерное, сопровождающееся образованием серовато-белого налета, отравление катализатора. Интенсивное промывание газов едкими щелочами или растворами едкой извести, освобождает газ от содержащихся в нем летучих кремнесоединений.

Австрийское товарищество для производства химических и металлургических продуктов в Аусиге, запатентовало этот способ очистки газа [герм. пат. 267 720, австр. пат. 68 072 (1914) и венг. пат. 64 871 (1913)].

Что касается сероводорода, то его вредное влияние нередко значительно преувеличивают. Обычно воздушно-аммиачная смесь при пользовании коксовым аммиаком всегда содержит в среднем около 0,002% по объему сероводорода. Отравление сероводородом, хотя и оказывает моментальное действие, по существу же дает небольшое снижение выхода окислов азота. При устранении примеси сероводорода из воздушно-аммиачной смеси катализатор быстро восстанавливает свои каталитические свойства в их прежнем размере и тем скорее, чем меньшее количество примеси сероводорода вызывало это отравление и чем менее продолжительным было его действие. Если содержание сероводорода в воздушно-аммиачной смеси уменьшается путем улучшения ее очистки, улучшается и работа катализатора. Однако, если в смеси постоянно содержится определенное количество сероводорода, то в конце концов катализатор теряет свою каталитическую активность и возобновление ее становится трудным.

В следующей таблице приведены данные, характеризующие серию периодических отравлений сероводородом, и их влияния на выходы.

Время	Результат в %	Содержание H_2S в объ- емных %	Время	Результат в %	Содержание H_2S в объ- емных %
0 ч. 0 мин.	95,3	0,11	22 ч. 15 мин.	86,4	1,00
0 . 10 .	94,49		25 . 15 .	90,3	
6 . 20 .	91,3		27 . 45 .	90,0	
9 . 20 .	95,3	0,00	29 . 00 .	79,4	2,00
12 . 30 .	93,7		34 . 00 .	82,6	
16 . 50 .	93,8		44 . 00 .	86,2	
17 . 00 .	77,8	2,00			0,00
19 . 05 .	73,1				

Сероводород при прохождении через платиновый катализатор сгорает до SO_2 и образует серную кислоту. Из таблицы видно, что большие количества примеси сероводорода в газе (1—2%), значительно снижают выхода, но во всех случаях, после некоторого времени работы на чистом газе, катализатор постепенно восстанавливает свою активность. Приведенные в таблице данные представлены на диаграмме (рис. 23).

Для удаления сероводорода применяют промывание воздушно-аммиачной смеси едкими щелочами.

В воздушно-аммиачных смесях, особенно при получении аммиака цианамидным способом, кроме силицидов и сероводорода нередко встречается и определенное количество примеси ацетилена,

содержание которого в аммиачном газе, полученном из цианамиды, обычно доходит до 0,02% по объему.

С первого взгляда ясно, что ацетилен должен оказывать влияние на работу катализатора как термический фактор, вследствие того, что тепло его сгорания должно значительно нагревать катализатор. И, действительно, примесь ацетилена оказывает значительное влияние на температуру протекания реакции в контактном аппарате, как это видно из следующих данных:

C_2H_2 в объ- емн. %	Т-ра в °C	C_2H_2 в объ- емн. %	Т-ра в °C
0,00	786	—	—
0,020	792	0,126	845
0,052	800	0,176	860

Однако, одновременно с повышением температуры реакции, происходит и отравление платиновой сетки и при том значительно

Время	Выходы в %	C_2H_2 в объемн. %
0 ч. 00 мин.	91,29	0,19
0 . 10 .	94,1	
0 . 20 .	92,8	0,00
0 . 26 .	91,4	
0 . 32 .	87,8	0,44
0 . 38 .	72,3	
1 . 18 .	71,9	0,00
3 . 18 .	71,4	
4 . 24 .	70,6	0,44
7 . 24 .	70,4	0,00
8 . 24 .	66,7	0,19
9 . 54 .	66,5	0,00
14 . 24 .	65,2	

скорее, чем это наблюдается при отравлении ее сероводородом. И если при отравлении сероводородом мы наблюдаем у катализатора способность быстро восстанавливать свою активность, как только примесь его удалена из воздушно-аммиачного газа, то при отравлении катализатора ацетиленом, даже при устранении этой примеси из газовой смеси, катализатор продолжает снижать свою активность, что наглядно видно из таблицы.

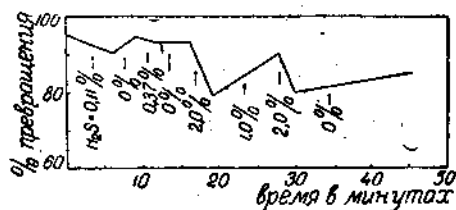


Рис. 23.

Изображенная на рис. 24 (стр. 55) кривая поясняет характер явления, при чем ясно видно, что между процентным содержанием ацетилена в воздушно-аммиачной смеси и величиною падения работоспособности катализатора нет прямой пропорциональности. Из диаграммы, изображенной на рис. 24, наглядно видно, что первоначальное отравление увеличивается, ускоряясь после нового прибавления ацетилена к воздушно-аммиачной смеси.

Значительно более губительно чем сероводород, силициды и ацетилен, действуют примеси к аммиачному газу газообразных производных фосфора. Эти соединения также, как кремнистые соединения, образуются из карбида, при чем при азотировании карбида, фосфиды частью остаются неизменными, а частью дают сложные фосфорно-азотно-кальциевые соединения. При разложении цианамиды кальция при получении аммиака образуются также и различные гидриды фосфора. Цианамидный аммиак вследствие своего происхождения постоянно содержит в некотором количестве ацетилен и фосфористый водород, что может при некоторых условиях иметь чрезвычайно опасное влияние, являясь причиной взрывов при самовозгорании фосфидов. При этом даже следы летучих соединений фосфора уже вызывают отравление платинового катализатора. Нижеприведенная таблица дает представление о влиянии фосфористого водорода на отравления платиновой сетки, работающей при 860°.

Время в минутах	Частей PH_3 на 100 000 000 частей газа	% контактирования	Условия работы	Время в минутах	Частей PH_3 на 100 000 000 частей газа	% контактирования	Условия работы
65	0	90,7	Новая сетка	365	7	85,1	Прекращение с
75	0	90,0		410	0	88,9	380 мин.
215	2	90,1	Вводится, начиная со 162 мин.	510	0	91,1	Вводится с 720 мин.
270	2	87,3	Прекращение с 365 мин.	600	0	91,1	
345	2	87,4	Новая сетка	690	0	00,2	Прекращение с 960 мин.
420	0	89,0		750	12	84,4	
475	0	90,0		775	12	83,6	
53	0	91		795	12	83,1	
87	0	90		945	12	83,6	
200	7	86,5		1035	0	90,4	
255	7	85,0		1060	0	90,0	
311	7	85,1		1085	0	90,7	
335	7	85,1		1205	0	90,4	

Из таблицы видно, каким сильным контактным ядом является фосфористый водород. Достаточно 2 частей его на 100 000 000 ча-

стей аммиачно-воздушного газа, чтобы снизить на 3% выходы окислов азота. Во всех приведенных случаях, после прекращения доступа фосфористого водорода на катализатор, его каталитическая активность восстанавливается постепенно до прежнего уровня при условии дальнейшей работы на чистом газе. Однако, при

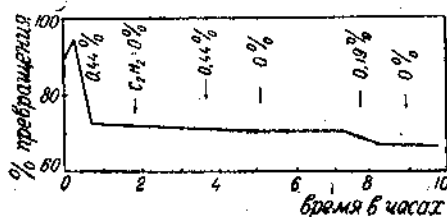


Рис. 24.

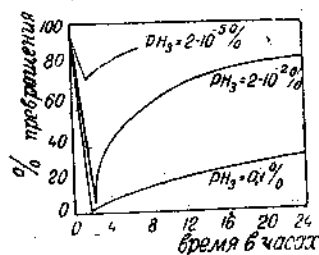


Рис. 25.

большем содержании в аммиачно-воздушной смеси фосфористого водорода падение каталитической активности делается катастрофическим и восстановление прежней активности не достигается даже при весьма длительной работе на чистом газе, как это видно из таблицы и кривых, приводимых на рис. 25.

При отравлении катализатора соединениями фосфора, поверхность сетки обычно покрывается серо-черными пятнами. Водородистый фосфор и вообще летучие фосфиды можно количественно определить, поглощая аммиачный газ бром-соляной кислотой, которой с помощью раствора магнезии осаждается из аммиачной среды количественно весь фосфор в виде MgNH_4PO_4 .

Парсонс рекомендует для очищения цианамидного аммиака от фосфористых летучих соединений предварительно подвергать аммиачные воды тщательному продуванию воздухом, и затем воздушно-аммиачную смесь пропускать через животный или активированный березовый уголь.

Следует отметить, что все перечисленные выше газы при их взаимном присутствии в смеси действуют на катализатор совершенно иначе, чем когда они присутствуют в воздушно-аммиачной смеси каждый в отдельности. Например, сероводород, который сам является контактным ядом для платиновых катализаторов, имеет чрезвычайно

Время в часах	Результаты в %		
	PH_3 в объемных %		
	0,1	0,02	0,00002
0	93,8	93,8	93,8
1 1/2	3,3	3,9	71,5
	Без PH_3		
1 1/2	3,3	3,9	71,5
4	—	40,0	80,5
14	—	65,0	—
24	28	79,5	—

интересное защитное действие на работу катализатора при наличии в смеси ацетиленов или фосфористого водорода. Выясняется, что добавление сероводорода к аммиачно-воздушной смеси, которая в качестве контактного яда имеют примеси ацетилена, нейтрализует отравляющее действие этого яда на платину. Например, в присутствии в смеси до 0,5% ацетилена, при добавлении 0,05% H_2S каталитическая активность платины падает всего лишь с 96 до 93% в то время, как в отсутствии сероводорода, даже при наличии 0,44% ацетилена, превращение падает до 70%.

Такое же защитное действие сероводорода на катализатор проявляется также и в нейтрализации ядовитых свойств фосфористого водорода, в случае его присутствия в газовой смеси, как это видно из следующей таблицы.

Время в мин.	H_2S в %	Частей PH_3 на 100 000 000 частей смеси	% кон- такти- рова- ния	Условия работы
65	0	0	90,6	Вводится со 135 мин.
90	0	0	90,3	
120	0	0	90,4	
200	0,07	0	94,1	
265	0,07	0	94,2	
310	0,07	0	93,5	Прекращено с 405 мин.
360	0,07	0	94,0	
405	0,07	0	93,5	
450	0	0	89,8	
470	0	0	90,6	
535	0	22	72,9	Вводится с 475 мин.
560	0	22	74,3	
585	0	22	73,6	
635	0	22	75,0	
680	0	22	75,0	
815	0	0	84,8	Прекращено с 705 мин.
835	0	0	88,7	
950	0	0	89,4	
1030	0	0	88,2	
1055	0	0	88,8	
1145	0	22	74,8	Вводится с 1055 мин.
1170	0	22	73,7	
1190	0	22	72,5	
1220	0	22	73,1	
1280	0,07	22	76,2	
1300	0,07	22	78,0	Прекращено с 1375 мин.
1355	0,07	22	78,6	
1375	0,07	22	78,0	
1430	0	22	75,0	
1475	0	22	76,2	
1540	0,07	22	79,7	Вводится с 1490 мин.
1555	0,07	22	80,8	
1570	0,07	22	79,4	

Из таблицы видно, что прибавление к воздушно-аммиачной смеси 0,07% H_2S в первое время увеличивает выходы в среднем на 3,5%. Добавление к смеси 122 ч. PH_3 на 100 000 000 ч. газа сразу же снижает выходы в среднем на 16%, но стоит лишь прекратить поступление PH_3 и ввести сероводород в количестве 0,07% по объему, как контактирование вновь увеличивается в среднем на 40%. Новое добавление в прежней концентрации фосфористого водорода снижает выходы еще больше, но все же с введением новой добавки сероводорода процент выхода снова повышается.

Если исходить из аммиачно-воздушной смеси с следующими вредными примесями:

C_2H_2	0,38000%	} по объему,
H_2S	0,02000%	
PH_3	0,00002%	

то при удалении из смеси того или иного контактного яда получают приводимые ниже выходы окислов азота.

В отсутствии ядов через 0 ч.	92,8 %
В присутствии всех ядов через 4 ч. после впуска их в смесь	89,1 %
После удаления из смеси C_2H_2 и H_2S через 5 ч. 30 м. от начала опыта	74,4 %
При введении вновь C_2H_2 и H_2S через 7 ч. без удаления PH_3	85,9 %
При устранении одного только H_2S через 8 ч. 30 м.	79,99%
При введении H_2S и устранении C_2H_2 через 10 ч.	80,8 %

Таким образом, сероводород, который сам является контактным ядом, в то же самое время является защитной примесью против таких отравляющих катализатор веществ, как ацетилен и в особенности фосфористый водород.

Следует также указать на то, что в аммиачном газе (который получают из аммиачной воды) встречаются и органические примеси, которые также нарушают работу катализатора.

Аммиачная вода с органическим числом равным 50 (число $см^3$ 0,1 н. $KMnO_4$ на 100 $см^3$ аммиачной воды) дает газ, который без затруднений и нарушений работы сгорает, если платиновая сетка абсолютно свободна от окислов железа и жирного налета. Однако, когда органическое число достигает 200 или превышает эту цифру, то температура сетки падает, а вместе с ней и процент превращения совершенно так же, как и при фосфорном отравлении. Необходимо постоянно опасаться попадания в воздушно-аммиачную смесь жиров, масел, смолы и тому подобных органических примесей, так как они вызывают образование на сетке темных пятен, в результате чего происходит снижение превращения. Для устранения из газовой смеси летучих смолистых веществ и других органических примесей, применяют, например, промывание воздушно-аммиачной

проходит через трубку *N*, которая имеет в диаметре 15 см и заканчивается в цилиндре на высоте 80 см от дна цилиндра. Спиральный ход, устроенный в середине трубы, выводит газ вихрями через боковые прорезы в стенках на конце трубы. Смешивание газа с воздухом производится в ряде цилиндрических, имеющих на своей периферии отверстия и входящих одна в другую коробок, из которых нижняя накрывает трубу для подачи аммиака. Выходящая из этого смесителя труба в 40 см подводит тангенциально смесь к нижнему основанию второго цилиндрического смесителя, имеющего 3 м высоты и 1 м ширины. Этот цилиндр на $\frac{1}{3}$ его высоты от низу разделен железным диском с просверленными в нем отверстиями, которые, разбивая газовый поток на ряд отдельных струй, принуждают их при вхождении в верхнюю часть цилиндра окончательно перемешиваться и давать целиком однородную смесь.

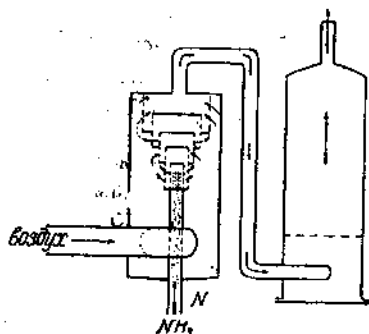


Рис. 27.

Такой смесительный аппарат может смешивать в течение часа до 6000 м³ воздуха и 500—600 м³ аммиака, питая 6 батарей, состоящих из 48 контактных аппаратов.

Газовая смесь содержит около 8 объемных процентов аммиака. Чтобы пустить в ход контактный аппарат, через специальное отверстие впускают водородное пламя, которым нагревают

платиновый контакт до нужной для его работы температуры.

С самого начала действия катализатора температура быстро достигает нормальной величины, при чем выделяющейся теплоты реакции при подогреве воздушно-аммиачной смеси достаточно для правильной работы катализатора.

Температура работающего катализатора при соответствующих скорости и составе воздушно-аммиачной смеси приблизительно держится около 710—750°. Температура газовой смеси, подогретой теплообменом, при поступлении на платиновый катализатор колеблется в пределах между 100—120°.

При надлежащем наблюдении за равномерностью сгорания аммиака на катализаторе через слюдяное окошечко при поддержании постоянных скорости газового потока и состава смеси достигается вполне удовлетворительная работа контактного аппарата с средним выходом окислов азота несколько превышающим 90%.

Каждые три месяца обычно сменяются катализаторы, которые делаются кристаллическими и хрупкими, а, кроме того, и покрываются кремнистым и железистым налетом.

Безусловно оригинальной и полезной особенностью контактного аппарата *Оствальда* является его внутренний теплообмен, но все же в аппарате много недочетов, из которых основным является не-

удачная форма катализатора, что и явилось серьезнейшим препятствием к увеличению размеров аппарата, а тем самым и к увеличению его продуктивности.

Малая реакционная поверхность катализатора, которая определяется поверхностью металла в 7000 каналах спиралевидно свернутой платины, вызывает необходимость увеличивать соприкосновение смеси с катализатором, что понижает не только производительность, но, как легко судить по ранее сказанному, и снижает выходы окислов азота.

Первые установки по методу *Оствальда* были сооружены в 1908 г. вблизи Бохума в Герте (Gerthe) в Вестфалии, которые работали на аммиаке коксовых печей, и в 1912 г. в Вильворде в Бельгии — на аммиаке из цианамиды кальция.

Более поздняя конструкция аппаратов этого типа осуществлена в аппарате системы *Уде*. Этот аппарат по существу является почти точной копией первых аппаратов *Оствальда* и обладает такой же малой производительностью, как и их прототип.

Аппарат *Уде* состоит из концентрических труб: наружной, сделанной из алюминия, по которой подводится снизу аммиачно-воздушная смесь, и внутренней — из стали марки *НСТ*, по которой горячие нитрозные газы отводятся вниз.

Катализатором служит платиновая фольга свернутая спиралью в виде цилиндрика.

Размеры контактного аппарата *Уде*

Высота наружной части	2500 мм
Диаметр	175 мм
Диаметр внутренней трубы	100 мм
Ширина ленты катализатора	10 мм
Толщина	0,02 мм
Длина ленты	30 000 мм
Вес платины	125—160 г

Условия работы

Концентрация воздушно-аммиачной смеси	9,5—10 об. %
Температура катализатора	750°
Выходы	92—94%
Время соприкосновения	$6,7 \cdot 10^{-4}$ сек.,

т. е. в 6—3—4 раза больше, чем у сетки.

1 кг такого катализатора сжигает 1 т аммиака в сутки.

Расход платины на 1 кг HNO_3 составляет 0,025 г; производительность контакта 125 кг NH_3 в сутки.

Отдельные аппараты располагаются параллельными рядами по 30 шт. в каждом ряду.

Интересно отметить, что в то время как в Германии, в стране, где фактически родилась идея контактного окисления аммиака, во время войны были приложены все усилия для улучшения конструкции *Оствальдовских* аппаратов, — в странах Антанты азотно-кислотная промышленность все еще цепко держалась за старые способы, работая на чилийской селитре, которой их охотно снабжала в нужных количествах Америка. В виду этого „союзники“

не имели особых побуждений искать новые способы получения азотной кислоты. Лишь после того, как энергичные действия немецких подводных лодок поставили под угрозу импорт союзников, они начали принимать меры для постановки производства азотной кислоты контактным окислением аммиака. Однако, при постройке большого завода в Ангулеме, производительность которого под конец войны достигала до 40 000 т HNO_3 в год, Франция целиком и без изменений использовала шаблон установки *Оствальда* в Вильворде, ограничившись лишь более широким изучением процесса.

Совсем иное положение было в Германии, которая вследствие блокады и неожиданно больших затрат взрывчатых веществ вынуждена была принимать меры для увеличения производства азотной кислоты. Следует при этом указать, что помимо установки *Оствальда* перед войной еще в 1912 г. в Шпандау была построена полужавовская установка *Кайзера*. *Кайзер* был первый, который применил платиновую сетку, расположив ее поперек железной трубы.

Диаметр ниток в сетках *Кайзера* равнялся 0,06 мм (герм. пат. 271 517). Нужная температура для возбуждения реакции достигалась не накаливанием катализатора, а нагреванием воздушно-аммиачной смеси до 300—400°, при чем бралось приблизительно 2 кг аммиака на 50 м³ воздуха. Достижения *Кайзера* состояли в том, что, работая с очень большими скоростями газа, он мог в трубе с диаметром в 200 мм при скорости 120 м³ сжигать 8 кг аммиака в час. Исследовательская установка *Кайзера* в Шпандау ставила целью разрешение задачи получения в заводских условиях 95% превращения.

Следует указать, что контактные аппараты конструкции *Андреева*, впервые установленные у нас в г. Сталине в 1915—16 г. мало чем отличались от аппаратов *Кайзера*, установленных в Шпандау.

Каждый из таких аппаратов, как это показано на рис. 28, представляет чугуный цилиндр *a*, диаметром в 300 мм и высотой в 450 мм, снабженный коробкой *b*, в которую вставляется кольцо, располагающееся поперек идущего тока газа. Платиновые сетки, которые вкладывают в кольца, прижимаются к телу кольца специальной кольцевой накладкой на винтах. Чтобы избежать проскока аммиака помимо сеток, кольцо имеет клингеритовую прокладку и, кроме того, тесно прижимается к основанию коробки. Коробка для кольца закрывается крышкой *k* на асбестовой прокладке. Для наблюдения за разогреванием сетки устроено смотровое отверстие, закрытое слюдой.

В первое время аппараты этого типа имели специальные контрольные фонари, через которые в продолжение всего процесса при помощи трубки *i* просасывались после сетки полученные оки-

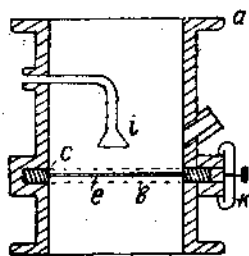


Рис. 28.

слы азота. Красно-бурое окрашивание фонаря должно было характеризовать правильность хода реакции. Однако, в дальнейшем от этих фонарей отказались, так как такого рода контроль был слишком примитивен и груб.

В качестве материала для постройки контактного аппарата применялся исключительно чугуи, что было одним из слабых мест этого аппарата, так как платиновая сетка постоянно засорялась окислами железа, благодаря чему и каталитическая активность сетки быстро снижалась.

Нужно заметить, что понижение активности платиновых сеток, вследствие их загрязнения окислами железа, было сравнительно небольшим, так как вообще контактные аппараты работали с малыми выходами, не превышавшими 87,20%, как видно из приводимой таблицы.

Нижняя часть контактного аппарата до платиновых сеток покрыта асбестовой изоляцией, верхняя же часть, заключенная в железный кожух с отверстиями, охлаждается воздухом, подаваемым вентилятором. Низкий процент контактирования помимо неудачного выбора материала, из которого построен аппарат (чугун способствует дефиксации азота), объясняется также и неудачным подбором размеров сеток, диаметр нитей которых был 0,09 мм при густоте плетений в 1000 петель на 1 см². Количество применявшихся сеток колебалось от 2 до 3. Кроме того, размер аппаратов был очень мал и, в то время как в аппарате *Бамага* размер сеток достигает 1 м и больше, диаметр сеток в старых аппаратах в Сталино был 300 мм, в силу чего производительность этих аппаратов не превышала 386 кг 100%-ной азотной кислоты в сутки.

Настоятельная потребность в увеличении размеров контактных аппаратов в Германии сначала вызвала лишь робкое видоизменение контактных аппаратов *Кайзера*, отразившееся на конструкции, примененной впервые при монтаже азотно-кислотной установки в Хёхсте. Эти новые контактные аппараты (рис. 29) представляли чугуиные цилиндры диаметром в 2—3 м и высотой приблизительно в 3 м, разделенные чугуиным диском на две части. Эта перегородка имела 37 круглых отверстий, каждое из которых имело диаметр в 18 см. В отверстие вставлялся катализатор, состоявший из трех, наложенных одна на другую, платиновых сеток. Сетки были сделаны из платиновых проволок диаметром 0,06 мм и

Д в е с е т к и			
Чистые		Покрытые окислами железа	
Т-ра в ° Ц	Выходы NO в %	Т-ра в ° Ц	Выходы NO в %
457	71,8	411	63,7
511	77,1	541	74,4
565	83,2	562	80,4
619	87,2	626	83,4
647	84,4	658	80,1
677	82,8	—	—
748	56,6	—	—

имели 1080 петель на 1 см^2 . Таким образом, в этом аппарате просто помещалось 37 элементов аппарата *Кайзера*, и пойти в этой первоначальной модификации его аппарата на увеличение, хотя бы только диаметра сетки, не решались, слепо подражая размерам, принятым в трубах *Кайзера*. Недочеты такого аппарата совершенно очевидны и, главным образом, заключаются в трудности регулирования режима и необходимости останавливать всю систему в случае каких-либо неполадок в одном из 37 контактов.

При работе с таким конвертером воздушно-аммиачная смесь, содержащая до 12% аммиака, сначала подогревается в теплообменнике до 200° , входит в контактный аппарат снизу и, проходя через сетку, имеет непосредственно за ней температуру в 650° . В результате работы выходы колеблются

около 90% превращения: получается около 5 т азотной кислоты с 1 м^2 сетки в сутки, или, иначе, с 1 г платины 4 кг HNO_3 .

Установка в Хёхсте имела 224 контактных аппарата расположенных двумя симметричными группами, каждая из которых была разделена на 8 серий по 14 аппаратов в каждой. Аппараты каждой серии расположены по обе стороны подающей воздушно-аммиачную смесь трубы, т. е. с каждой стороны трубы по 7 аппаратов. Смесь в этой установке нагревается в две стадии. Каждая серия из 14 контактных аппаратов имеет свой собственный теплообменник, состоящий из двух последовательно соединенных приспособлений. В пер-

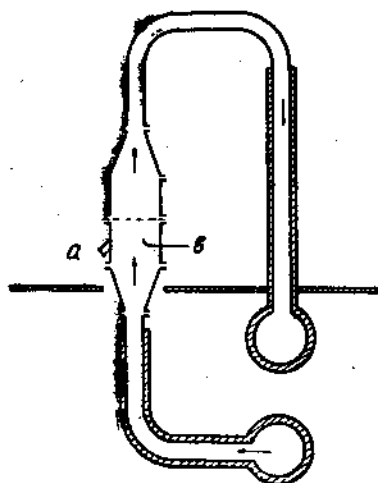


Рис. 29.

вом многотрубном приборе, имеющем 1 м в диаметре и высоту 5 м, холодная воздушно-аммиачная смесь подогревается паром. В другом того же типа аппарате обогревание производится отходящими нитрозными газами из контактного аппарата. Такое нагревание в две стадии нужно для предохранения подогревательных приборов от разбедания, вследствие возможной конденсации азотной кислоты при взаимодействии через стенки труб теплообменника между холодною воздушно-аммиачной смесью и отходящими нитрозными газами.

В качестве неудачной модифицированной попытки воспроизвести, пользуясь современными усовершенствованиями, аппараты этого типа, следует упомянуть первые аппараты системы *Фришера*, на короткое время появлявшиеся и на некоторых наших заводах. Аппарат системы *Фришера* представляет цилиндр, составленный из трех отдельных алюминиевых секций. Нижняя секция наполнена фарфоровыми кольцами и покрыта алюминиевой сеткой с мелкими

отверстиями. Затем идет средняя секция, в диске которой было сделано 5 круглых отверстий со вставленными в них платиновыми сетками. Верхняя часть аппарата над сетками футерована огнеупорным кирпичем. Диаметр аппарата 1000 мм и высота 2000 мм. Газ проходит снизу, перед поступлением подогреваясь в теплообменнике до 100—150°. Явная ошибка в установке—наличие в подражающие аппаратам Хёхсте пяти отдельных сеток в одном конверторе, была позднее исправлена заменой их сплошной тройной сеткой диаметром в 620 мм, что, однако, мало улучшило эту неудачную конструкцию, и выход в них все же не превышает 89—92% при температуре на сетке в 700—720° и при производительности в 600—700 кг аммиака в сутки. Очень большие размеры этого аппарата при незначительной производительности, вызывают большие потери тепла. Футеровка верхней части, которая была заимствована из аппаратов Парсонса, о которых речь будет впереди, здесь мало уместна, так как ведет лишь к засорению сетки, частями осыпающихся при работе кирпичей. Прикрытые алюминиевой сеткой фарфоровые кольца заимствованы целиком из аппаратов Бамага.

Наибольшее усовершенствование было, конечно, достигнуто в конструкциях аппаратов фирмы Бамага-Франка-Каро, которые приобрели широкое распространение во всей Германии, и уж в конце 1915 г. существовало и строилось 30 установок, снабженных контактными аппаратами этой системы, рассчитанными на производительность до 10 000 т азотной кислоты в месяц. Подробное описание аппаратуры и процесса, осуществляемого в конверторах этого типа, появилось в начале 1916 г. в немецкой технической литературе, благодаря чему значительно облегчилось осуществление подобных же установок в стане тогдашних врагов Германии и, прежде всего, в Америке. Вспоминая этот факт, Бруно Везер в своем капитальном труде *Luftstickstoff-Industrie*, с печалью и раздражением говорит, что неосторожное опубликование достигнутых технических усовершенствований, а также сообщение о сущности конструкции контактных аппаратов в печати дало в руки врагов Германии чрезвычайно сильное оружие и чрезвычайно затруднило и без того тяжелое положение Германии в ее борьбе с такими сильными противниками как Америка, Англия, Франция и Италия. Схема аппарата Франка-Каро-Бамага показана на рис. 30, из

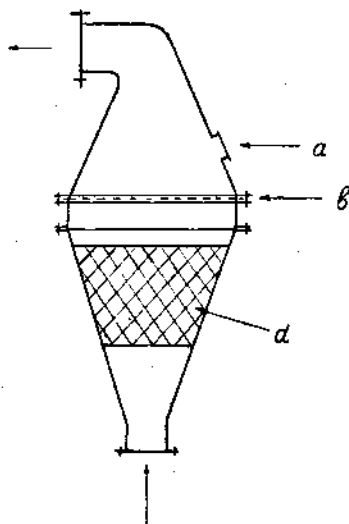


Рис. 30. Конвертор Бамага.
a—смотровое окно; b—сетки;
d—кольца Рашига.

которого видно, что аппарат состоит из двух усеченных конусов, соединенных своими основаниями. Верхний конус делается всегда из алюминия, нижний — в большинстве случаев чугунный, хотя некоторые фирмы, например, *Уде* делают и последний из алюминия. В средней цилиндрической части натянута сетка, нижняя часть наполнена обычно фарфоровыми кольцами *Рашига*. Наполнение кольцами имеет целью не только лучшее смешение газа, но и аккумуляцию тепла для дополнительного подогрева воздушно-аммиачной смеси за счет теплоизлучения платиновой сетки. Поверх насадки натянута алюминиевая сетка, которая не только разбивает газ на многочисленные струи и тем способствует его наилучшему

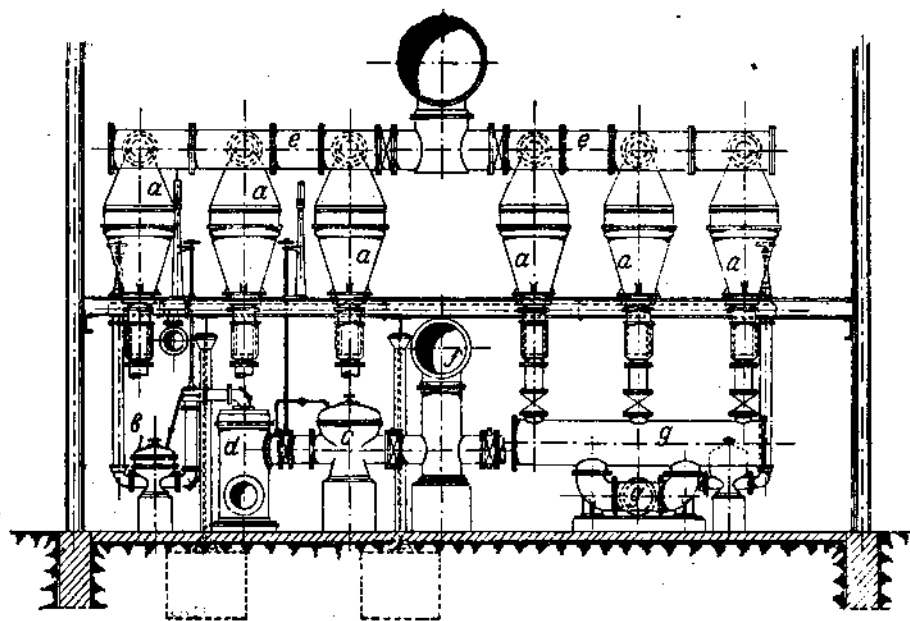


Рис. 31.

перемешиванию и однородности воздушно-аммиачной смеси, но препятствует попаданию на катализатор кусочков колец, осыпающихся при работе. Движение газа снизу вверх. В верхней части имеется смотровое отверстие для наблюдения за нагревом сетки. Нагревание сетки при пуске аппарата производится помощью водородного пламени снизу, через отверстие перед сеткой. В некоторых случаях нагрев производится электрическим током, проходящим через сетки силой 25 А и напряжением 110—120 В.

Фирма *Бамаг* выпускает контактные аппараты производительностью от 300 до 3600 кг сжигаемого аммиака в сутки. Температура сетки 650—700° в зависимости от размеров.

В зависимости от желаемой производительности, размер сеток достигает 2 м в диаметре.

При двух сетках, лежащих внизу, с 3400 отверстиями на 1 см² и с одной сеткой сверху с 1000 отверстиями на 1 см², при диаметре сетки в 2000 мм, при содержании в воздушно-аммиачной смеси 9—9,5% NH₃ и температуре на катализаторе около 700°, можно сжигать до 3 т азота (обычно 3—3,5 т N₂) в сутки.

Время соприкосновения газа с катализатором $1,75 \cdot 10^{-4}$ сек., гарантированный выход 90% и продолжительность работы сетки 1 год.

При двух сетках с диаметром в 1100 мм и с диаметром нитей 0,07 мм и с 1000 отверстий на 1 см² и 1 сеткой, вкладываемой между ними, с диаметром нити 0,045 мм и 3600 отверстиями на 1 см² можно сжигать 2750 кг NH₃ в сутки.

В среднем с 1 м² площади сетки можно получить 11 т HNO₃ и с 1 г платины 15 кг HNO₃.

На рис. 31 дана схема установки аппаратов Бамага для сжигания 4500 кг в сутки, на которой буквой *a* обозначены конверторы, *b*—регулятор давления аммиака, *c*—регулятор давления воздуха, *d*—смеситель, *e*—трубопровод для нитрозных газов, *f*—воздухопровод, *g*—распределитель.

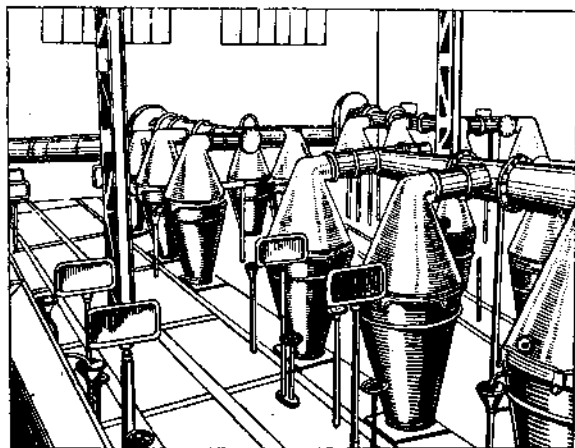


Рис. 32. Бамаговская установка аппаратов.

Рис. 32 изображает внешний вид контактных аппаратов в отделении конверсии на одном из заграничных заводов.

В аппаратах Бамага старых систем производилось охлаждение верхней части аппарата водой с целью понижения температуры сетки до 600°, т. е. до той температуры, которая, по господствовавшим прежде взглядам, обеспечивала максимальные выходы. В настоящее время, напротив, стремятся к уменьшению потерь тепла в окружающее пространство, применяя изоляцию для верхней части аппарата, так как увеличение температуры сетки дает возможность уменьшить время соприкосновения газов с катализатором и тем самым увеличить производительность аппарата.

Несмотря на эту совершенно строго установленную зависимость скорости контактирования от температуры на некоторых предприятиях еще до сих пор работают, применяя воздушное охлаждение

для верхней части аппарата. Для этого устраивают кожух такой же формы, как и верхняя часть аппарата, давая ему лишь большие размеры, и одевают его так, чтобы между кожухом и аппаратом было кольцевое пространство. Протекающий через кольцевое пространство воздух, вследствие естественной его циркуляции, производит достаточное охлаждение. Хотя это делается в целях предохранения верхней части аппарата от деформации, вследствие высокой температуры, все же этот прием вреден, так как снижает возможную производительность конвертора.

В этих контактных аппаратах *Франка-Каро-Бамага* выявилось исключительное и неоспоримое преимущество платиновых сеток перед иными видами платиновых катализаторов, которое прежде всего заключается в возможности значительного увеличения размеров контактных аппаратов и значительного повышения производительности на единицу поверхности катализатора, а, особенно, на единицу веса платины, достигается значительное увеличение производительности по сравнению с производительностью аппаратов *Кайзера*. В то время как в аппаратах *Кайзера* на 1 м² поперечного сечения контактного аппарата в месте нахождения сеток можно было максимально переработать до 5800 кг NH₃ в сутки, в аппаратах *Франка-Каро-Бамага* количество сожженного аммиака может достигать до 9600 кг за 24 часа.

Следует также упомянуть конвертор, введенный впервые в Англии в 1916 г. Департаментом изобретений, связанных с обороной (Munitions Inventions Department). Внешний вид этого конвертора представлен на рис. 33.

Контактный аппарат снабжен двумя платиновыми сетками из чистой платины, с диаметром проволочек в 0,065 мм и 1020 отверстиями на 1 см². Сетки отделены друг от друга кварцевыми нитями, имеющими диаметр в 0,5 мм. Рамка с сетками, вставляемая в аппарат, представлена на рис. 34. Разогрев сеток при пуске производится электрическим током.

Из попыток, сделанных в Германии, изменить конструкцию контактных аппаратов следует упомянуть оригинальную конструкцию *Барта*, так называемый *Manfriedelement*, конвертор, который состоит, как это видно из рис. 35, из платиновой сетки, свернутой в цилиндр, представляющий сетчатый барабан *b*. Стенки этого сетчатого цилиндра упираются на кварцевые или никелевые диски, связанные фарфоровыми стоячками *d*. Все это окружено общим кожухом. Воздушно-аммиачная смесь входит вверх по трубе *e* и проходит через регулирующий вентиль *f* в расположенную по оси барабана фарфоровую трубку *g* с отверстиями, выходящими в пространство барабана *h*, а отсюда через катализирующую платиновую сетчатую стенку, в пространство *i* между кожухом и сеткой. Нитрозные газы выходят через трубку *k* в дне аппарата, установленную так же по его оси. Слюдяные окошца *l*, закрывающие специально-устроенные отверстия в кожухе, служат для наблюдения за ходом реакции и накалом сетки.

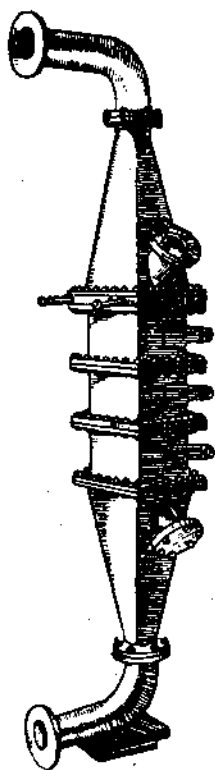


Рис. 33.

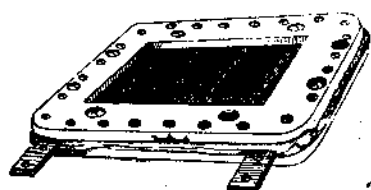


Рис. 34.

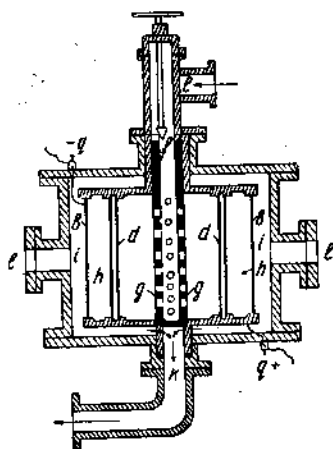


Рис. 35.

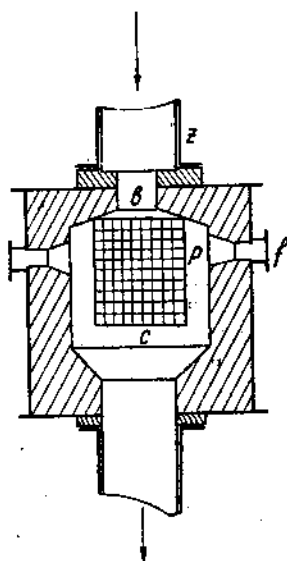


Рис. 36.

Зажимы *g* сделаны для включения электрического тока для нагрева сетки при пуске аппарата в ход, или когда в этом имеется надобность. Отвесные стенки катализирующей сетки делают большей частью неподвижными, реже делаются вращающимися; в последнем вряд ли есть какая-нибудь надобность.

Аппараты *Барта* не нашли широкого распространения и применяются обычно лишь для снабжения окислами азота башенных и камерных систем.

Однако, конструкция аппаратов *Барта* получила значительное изменение и улучшение в Америке, благодаря внесенным в них *Парсонсом* изменениям.

Парсонс так же, как и *Барт*, в своем аппарате применяет платиновую сетку, свернутую в цилиндр *p*, как это видно из рис. 36. Верхняя часть этого цилиндра прикреплена к кварцевой трубе *b*. Нижняя часть сетки закрыта кварцевым диском, поддерживаемым никкелевыми, стягивающими стерженьками. Общая высота катализирующей сетки 330 мм. Все это устройство помещается в чугунном или железном цилиндре, выложенном в середине огнеупорными кирпичами. Газовая смесь с содержанием приблизительно до 10% NH_3 подводится сверху по железной трубе в алюминиевую коробку, соединенную с контактным аппаратом. Отсюда газ проходит через катализатор и выходит из аппарата снизу. Для наблюдения за ходом процесса имеются смотровые отверстия *f*, закрытые слюдой.

В качестве материала для постройки аппарата служит алюминий, кварц, огнеупорный кирпич и чугун. Первые два применяют в тех местах, где горячая воздушно-аммиачная смесь соприкасается со стенками аппарата. Этим избегается преждевременное разложение аммиака до азота и загрязнение катализатора окислами железа.

Для отвода горячих нитрозных газов применяются чугунные или гончарные трубы при условии, чтобы температура окислов азота держалась не ниже 150°. При пуске в ход аппаратов в большинстве случаев пользуются нагреванием сетки электрическим током.

Сам *Парсонс* в статье, помещенной в июльском номере журнала *Ind. and Eng. Chem.* за 1928 г., следующим образом описывает, сконструированный им для каталитического окисления аммиака, аппарат.

„Аппарат имеет перед аппаратами с горизонтально натянутыми сетками преимущество, заключающееся в том, что большое количество тепла, которое выделяется при каталитическом окислении аммиака, нагревает до красного каления огнеупорный кирпич, которым футерованы стенки кожуха, и последний начинает излучать тепло внутрь контактного аппарата. Этим самым температура сетки поддерживается на нужной высоте без сколько-нибудь значительных колебаний. Цилиндрическая форма платиновой сетки дает ту выгоду, что только лишь два края сетки — один, соединенный с кварцевой трубой, подводящей воздушно-аммиачную

смесь, а другой, упирающийся в кварцевую пластинку, замыкающую цилиндр катализатора, остаются неактивными, в то время, как в аппаратах с горизонтально натянутыми сетками все четыре края по меньшей мере на 1 см зажаты в рамках и, таким образом, теряются для каталитического процесса*.

Большие контактные аппараты Парсонса имеют производительность в 5 т 100%-ной HNO_3 в сутки. Выхода до 97%. С 1 м² можно снять до 11 000 кг HNO_3 . Температура сетки по показаниям оптического пирометра, установленного на слюдяном окне, приблизительно равна 900°.

Сетка имеет 1020 отверстий на 1 см² при толщине проволоки в 0,076 мм. Внешний вид контактного аппарата Парсонса представлен на рис. 37.

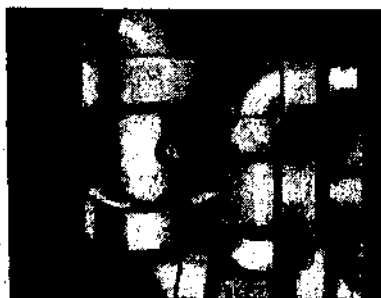


Рис. 37.

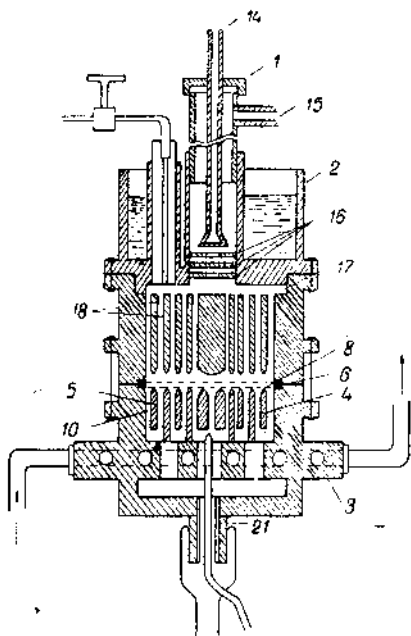


Рис. 38.

В виду накопления на заводах связанного азота большого количества отбросного кислорода, все больше и больше делается попыток проведения окисления аммиака в смеси с чистым кислородом, что значительно сократит объемы всей аппаратуры и особенно поглотительной станции в азотнокислотном производстве.

Что касается опасности взрывов во время проведения процесса окисления аммиака, то ее в настоящее время нужно считать устраненной вследствие введения аппарата специальной конструкции. Конструкция одного из таких конвертеров для окисления аммиака была дана Уее в статье: „Контактный аппарат для окисления аммиака чистым кислородом“. Этот аппарат дан в разрезе на рис. 38. Аппарат состоит из верхней части 1, помещенной в водяной рубашке 2, и нижней части 3, охлаждаемых рядом водяных труб. В этой части аппарата помещается катализирующая платиновая сетка 6, расположенная на специально устроенном сетко-

держателе 5 и поддерживается на своем месте кольцом 8, которое прижимает сетку и удерживает ее в неподвижном состоянии.

Аммиак и кислород поступают в аппарат через впускные трубы 14 и 15, и, прежде чем войти в газовую камеру 17, хорошо перемешиваются при прохождении через дырчатые диски 16. Из камеры смешения 17, аммиачно-кислородная смесь поступает в камеру окисления через ряд цилиндрических трубчатых отверстий, сделанных настолько узкими, что скорость прохождения в них газовой смеси больше скорости взрывной волны соединения аммиака с кислородом. Таким образом, устранена возможность распространения взрыва от платиновой сетки на газовую смесь, находящуюся в камере 17.

После выхода из окислительной камеры продукты реакции поступают в нижнюю часть аппарата, где охлаждаются путем соприкосновения с холодными трубками.

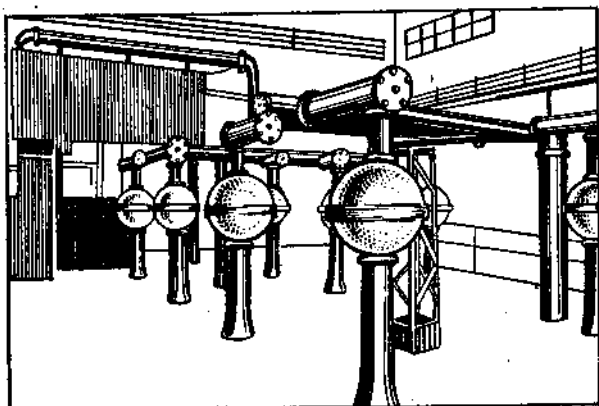


Рис. 39.

В качестве катализатора используются платиновой сеткой с 80 отверстиями на погонный дюйм, и диаметром проволоки в 0,003 дюйма, что соответствует сеткам в 1020 отверстий на 1см^2 при толщине проволоки в 0,076 мм. При этом применяют для сеток платино-родиевый сплав с содержанием 10% родия.

При отношении кислорода к аммиаку равном 7 : 4, при скорости газовой смеси от 12,37 до 14,85 литров превращение достигает в среднем 94,1%. При скорости в 12,37 литров превращение на платино-родиевой сетке достигает 94,5%, при чем при скорости в 14,95 литров, выход окислов азота не превышает 91,9%. Температура сетки колеблется около 850—900°. В качестве продукта реакции получается после охлаждения жидкая трехокись азота, которая с избытком кислорода вместе с парами воды, получающимися в результате реакции, дает азотную кислоту.

Аппарат построен из алюминия, который является прекрасным проводником тепла и не вызывает дефиксации азота вследствие разложения аммиака, как это наблюдается при пользовании железом и чугуном.

В заключение, в этом кратком обзоре наиболее часто встречающихся конструкций контактных аппаратов, нельзя не упомянуть о том, что с введением в практику азотнокислотного производ-

ства работы под давлением, и самое окисление вначале работавшее, например, в установке Фаузера под нормальным давлением, введено в общую схему компрессии.

Общий вид установки аппаратов Фаузера представлен на рис. 39. В установке Дюпона конвертор работает, как и вся система, под давлением в 7—8 атм.

Дюпоновский контактный аппарат, как это видно из рис. 40, представляет две усеченных пирамиды, сложенные вместе четырехугольными основаниями.

В нижнем конусе устраиваются специальные металлические сеткодержатели, на которых сетки расположены между верхним и нижним конусами, стянутыми болтами. Нагретый в теплообменнике воздух по выходе из него смешивается с аммиаком, поступает в виде воздушно-аммиачной смеси в верхнюю часть контактного аппарата и, пройдя через сетку, уходит в теплообменник.

Во избежание дефисации азота смеситель и верхняя часть контактного аппарата сделаны из никкеля, нижняя часть аппарата сделана из хромистой стали. Нижняя часть контакта и газопровод до теплообменника иногда охлаждаются водой.

Полезная площадь сеток 28×280 мм при толщине нитей в 0,075 мм и при 1220 петлях на 1 см^2 .

Число сеток—16, состав сплава—90% платины и 10% родия.

Вес сеток 860 г при размере их 310×310 мм. Температура сеток 900° . Концентрация аммиака от 9,5 до 11%. Выхода 95—97%.

Производительность одного аппарата 12 500 кг HNO_3 . На 1 г платины можно окислить 5,6 кг NH_3 в сутки. Потери катализатора составляют от 0,3 до 0,45 г на 1 т HNO_3 . Нагрев сеток осуществляется через боковые отверстия водородным пламенем при атмосферном давлении. По достижении разогрева заворачивают отверстие, пускают газ и постепенно повышают давление до принятого для работы данной установки.

Для сравнения работы и производительности отдельных рассмотренных здесь аппаратов, можно привести следующую таблицу (см. стр. 74).

Из этих данных мы видим, какое колоссальное увеличение производительности (например, с 1 г Pt) достигнуто в новейших конструкциях контактных аппаратов и какие большие видоизменения испытали даже самые принципы работы отдельных аппаратов.

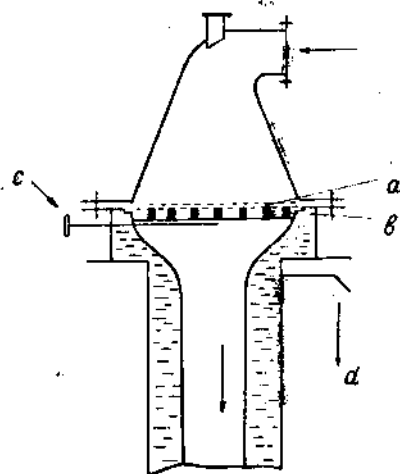


Рис. 40. Конвертор Дюпона
a—сетки; b—колосники; c—термопара; d—вода.

Типы контактных аппаратов	Суточная производительность с 1 м ² Pt в м	Суточная производительность с 1 г Pt в кг	Продолжительность контакта в сек.	Примечание
Оствальда	—	2	$0,5 \cdot 10^{-8}$	С гофрированной Pt
Завода в Хёхсте	5	4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	С 37 сетками
Завода в Сталине (1-й тип)	5—6	6—7	$0,44 \cdot 10^{-4}$	С предварит. подогревом газа
Франка-Каро-Бамага (1-й тип)	2—7	8	$1,7 \cdot 10^{-4}$	С подогревом сетки электротоком
Франка-Каро-Бамага (последние конструкции)	11	15	$0,8 \cdot 10^{-4}$	Без подогрева сетки
Барта	11	7,5	$1,6 \cdot 10^{-4}$	С вертикально поставленной сеткой
Парсонса	11—12	18—19	$1,6 \cdot 10^{-4}$	
Дипона	15—16	22	—	При давлении 7—8 атм.

Заканчивая обзор контактных аппаратов разных систем нельзя не отметить, что одним из условий правильной работы конверторов любого типа является полная однородность состава воздушно-аммиачной смеси, поступающей на контакт. Смесители, т. е. аппараты, осуществляющие полное смешение воздушно-аммиачной или кислородно-аммиачной смеси и приводящие ее к полной гомогенности, испытывали на протяжении последнего ряда лет значительные изменения. В установке *Оствальда* аппарат состоит из двух, последовательно соединенных, громоздких значительного объема приборов.

Практика показала отсутствие необходимости сооружения столь громоздких приспособлений, и постепенно конструкции их упрощаются и размеры уменьшаются. Уменьшение размеров и упрощение конструкции смесителей основывается на большой подвижности молекулы аммиака. Скорость молекулы O_2 равна 45 430 см/сек., N_2 —42 510 см/сек., а скорость NH_3 —58 270 см/сек.

Но эта эволюция в упрощении конструкции смесителей происходила медленно и постепенно. Еще в установке *Фришера* подвижность аммиака не доучтена, и для смешения 4 т NH_3 в сутки применяется алюминиевый смесительный аппарат цилиндрической формы, имеющий высоту 6000 мм и диаметр 1300 мм. Внутри такого смесителя на шести сетчатых перегородках расположены фарфоровые кольца *Рашига*. Схема такого аппарата дана на рис. 41.

Размеры смесителя значительно преувеличены и на одном из недавно построенных заводов на 11 т сжигаемого NH_3 , объем

смешивающего аппарата значительно уменьшен. Аппарат построен из железа и имеет цилиндрическую форму и, как видно из рис. 42, в своей широкой части имеет диаметр равный 1400 мм при общей высоте аппарата 2100 мм.

Смеситель должен давать 9,5%-ую аммиачно-воздушную смесь. Верхняя часть аппарата состоит из двух concentрических труб, вставленных одна в другую, из которых меньшая, внутренняя, служит для подвода аммиака, а более широкая, наружная, для подвода воздуха. Аммиак по внутренней дырчатой трубе, имеющей нижний глухой конец, поступает в кольцевое пространство и там

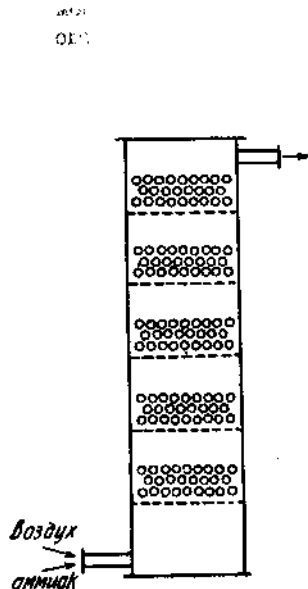


Рис. 41. Смеситель Фришера.

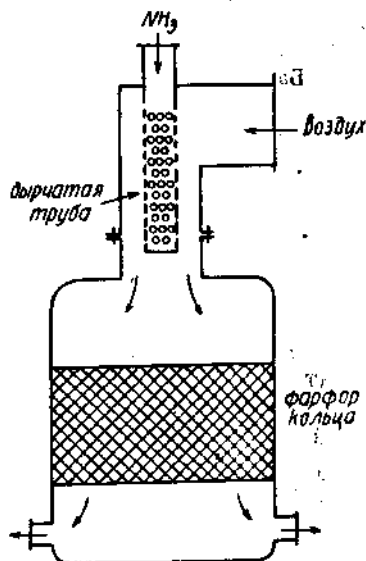


Рис. 42. Смеситель.

смешивается с воздухом. В нижней части смесителя расположено решетчатое днище, на котором помещен слой колец Рашига размером 25×25 мм, при высоте слоя 800 мм.

Но на большинстве заводов, на которых работают с контактными аппаратами Бамага все смесительное приспособление ограничивают кольцами Рашига, помещенными в нижней конической части контактного аппарата и прикрытыми сверху алюминиевой сеткой или алюминиевым дырчатым диском.

Фирма Уде для своих контактных аппаратов, сжигающих 3,5 т азота в сутки, в нижней части конвертора устраивает цилиндрический смеситель, имеющий диаметр 400 мм при высоте 700 мм.

При работе под давлением размеры смесителя значительно меньше. Так, например, в системе Дюпона, работающей под давлением в 7—8 атм., для 4 т сжигаемого NH_3 смеситель просто

монтируется в самом газопроводе, подводящем воздушно-аммиачную смесь, как это видно из рис. 43. Труба, в которой производится смешение, делается из никкеля и имеет диаметр 145 мм. Длина части трубы, в которой смонтирован смеситель, равна 1840 мм.

Внутри, поперек трубы, размещены 6 сегментов, находящихся друг от друга на расстоянии 152 мм и укрепленных на общем стержне. Расположение сегментов таково, что газ должен проходить зигзагообразный путь, на котором он, испытывая различные завихрения, в результате смешения дает вполне однородную смесь. Полноте смешения здесь способствует повышенная температура воздушно-аммиачной смеси (около 300°). Судя по выходам в 96—97%, такой смеситель вполне справляется с возложенной на него работой. Что касается других смесителей, например, сетчатого типа, то они не нашли сколько-нибудь значительного распространения. Расчет смесителей настолько прост, что здесь его приводить излишне.

Для утилизации тепла отходящих газов их не только применяют для подогрева воздушно-аммиачной смеси, поступающей на контакт, но в тех случаях, когда конвертор работает при высоких температурах и отходящие газы имеют температуру, достигающую 800°, для первоначального охлаждения газов их направляют в специально смонтированную котельную установку, могущую дать давление пара до 3—4 атм.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА КОНТАКТНЫХ АППАРАТОВ



Рис. 43.

Основными факторами, влияющими на скорость протекания контактного окисления аммиака и на процент выхода окислов азота, являются температура реакции и до известной степени обуславливающая ее концентрация воздушно-аммиачной смеси. Затем на скорость контактного окисления влияет также форма катализатора, т. е. диаметр нитей, из которых сделаны сетки, количество отверстий на 1 см² и число взятых сеток, время соприкосновения и, наконец, самое устройство контактного аппарата. Мы уже указывали, что температура реакции может колебаться в довольно больших пределах (от 600 до 900°) и определяется для максимальных выходов скоростью газового потока или, вернее, временем соприкосновения аммиачно-воздушной смеси с платиновым катализатором, при чем две эти величины — время соприкосновения z и абсолютная температура зоны реакции T — связаны друг с другом эмпирической формулой, данной Либинсоном:

$$T = -282 \lg z.$$

При этом повышение температуры благоприятно сказывается не только на производительности аппаратов, но также и на выходах, держащихся около 95% превращения NH_3 в окислы азота.

Температура, потребная для протекания процесса, может регулироваться следующими тремя способами: во-первых; нужная температура может быть достигнута в результате варьирования состава газовой смеси, подаваемой в конвертор; во вторых, подогревом до соответствующей температуры воздушно-аммиачной смеси, и, наконец, в-третьих, путем нагревания самой катализирующей сетки (хотя бы, например, пропусканием через нее электрического тока).

Реакция окисления аммиака экзотермична и при составе газа $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ выделяется 302,8 кал. Выделение теплоты сопровождается дефиксацией азота и образованием воды. При составе $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$ выделяется 216,4 кал. с образованием окиси азота и воды. Если принять, что при данных соотношениях идет окисление 100% NH_3 до окислов азота и брать при этом воздушно-аммиачную смесь с 10%-ной концентрацией аммиака, то можно считать, исходя из молярных отношений, что на 1 моль NH_3 приходится 9 молей воздуха.

Или, до контакта:

$$10,0 \text{ молей смеси} = 1 \text{ моль } \text{NH}_3 + 9 \text{ молей воздуха} = \\ = 1 \text{ моль } \text{NH}_3 + 1,89 \text{ молей } \text{O}_2 + 7,11 \text{ молей } \text{N}_2,$$

и после контакта:

$$1\text{NO} + 0,64\text{O}_2 + 7,11\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O} = 10,25 \text{ молей.}$$

Если принять во внимание среднюю молярную теплоемкость газов в температурном интервале от 0 до 800° , равную для NO —7,2, для O_2 —6,9, для N_2 —6,9, для H_2O —8,7, то для воздушно-аммиачной смеси имеем среднюю молярную теплоемкость:

$$c_p = \frac{7,2 \cdot 1 + 6,9 \cdot 0,64 + 6,9 \cdot 7,11 + 8,7 \cdot 1,5}{10,25} = 7,2.$$

Тогда температура газа без потерь тепла была бы равна:

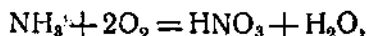
$$t = t_n + \frac{Q}{c_{p\text{м}}} = 20 + \frac{216400}{4 \cdot 7,2 \cdot 10,25} = 20^\circ + 750^\circ = 770^\circ.$$

Так как реакция протекает, сопровождаясь частично и полной дефиксацией азота, то температура должна быть более высокой, так как последняя реакция протекает с выделением не 216,4 кал., а с выделением 302,8 кал. Но так как температура сильно падает за счет теплоизлучения, то обычно на сетке держится 650° .

Из приведенного уравнения видно, что добавление 1% NH_3 повышает приблизительно температуру на 75° , поэтому, если желательно повысить температуру, то это можно сделать за счет повышения процентного содержания аммиака в воздушно-аммиачной смеси. Так, например, Фаузер получил хорошие выхода при

температуре в 850° ; для достижения этой температуры он повысил содержание NH_3 в смеси до 11% .

Для обеспечения необходимым кислородом реакции:



где мы должны иметь 22% кислорода, необходимо добавить к воздушно-аммиачной смеси:

$$22 - \frac{[100 - (11 + 22)] 21}{79} = 4,1\% \text{ O}_2,$$

которые Фаузером и добавляются в виде чистого кислорода.

Фаузер дает чрезвычайно интересную диаграмму (рис. 44), характеризующую зависимость между компонентами газа, добавляемым чистым кислородом и температурой.

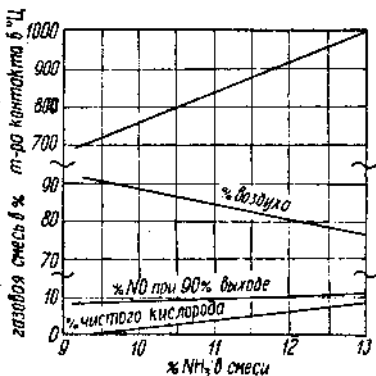


Рис. 44.

Для того, чтобы определить константы равновесия для реакции окисления аммиака при различных температурах, проще всего воспользоваться упрощенным уравнением изохоры Нернста для гомогенных реакций:

$$\lg K_p = \frac{Q}{4,571T} + \sum v \cdot 1,75 \lg T + \sum v_i,$$

где Q — тепловой эффект реакции при температуре t° , $\sum v$ — сумма молекул до и после реакции, при чем сумма молекул перед реакцией принимается с положительным знаком и после реакции с отрицательным, величина i в выражении $\sum v_i$ представляет химические константы, соответствующие как компонентам, так и продуктам реакции, которые имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} i_{\text{O}_2} &= 2,8 & i_{\text{NH}_3} &= 3,3 \\ i_{\text{H}_2\text{O}} &= 3,6 & i_{\text{N}_2} &= 2,6 \end{aligned}$$

Таким образом, если мы допустим, что реакция идет с дефикацией азота и при этом выделяется 302800 м. кал., то принимая во внимание, что:

$$\begin{aligned} \sum v &= 4 + 3 - 2 - 6 = -1 \\ \sum v_i &= 4 \cdot 3,3 + 3 \cdot 2,8 - 2 \cdot 2,6 - 6 \cdot 3,6 = -5,2, \end{aligned}$$

будем иметь:

$$\lg K_p = \frac{-302800}{4571 T} - 1.175 \lg T - 5.2.$$

Определяя из этого уравнения константы равновесия, лежащие в области от 500 до 1000°, получим в округленных цифрах следующие данные:

°C	$\lg K_p$	K_p
500	-96	10^{-96}
700	-79	10^{-79}
900	-67	10^{-67}

Если же реакция протекает с образованием окиси азота, то будем иметь:

$$\Sigma \nu = 4 + 5 - 4 - 6 = -1,$$

$$\Sigma \nu i = 4 \cdot 3,3 + 5 \cdot 2,8 - 4 \cdot 3,5 - 6 \cdot 3,6 = -8,4.$$

Таким образом

$$\lg K_p' = \frac{-216800}{4571 T} - 1.175 \lg T - 8,4.$$

Тогда в круглых цифрах получим следующие данные

°C	$\lg K_p'$	K_p'
500	-75	10^{-75}
700	-61	10^{-61}
900	-53	10^{-53}
1000	-51	10^{-51}

Если принять во внимание, что

$$K_{p_{N_2}} = \frac{p_{NH_3}^4 \cdot p_{O_2}^5}{p_{N_2}^2 \cdot p_{H_2O}^6} \text{ и } K_{p_{NO}} = \frac{p_{NH_3}^4 \cdot p_{O_2}^5}{p_{NO}^4 \cdot p_{H_2O}^6},$$

то из константы равновесия видно, что они представляют очень ничтожные величины, а потому величины p_{NH_3} и p_{O_2} должны быть исчезающе-малы по сравнению с величинами p_{N_2} , p_{NO} и p_{H_2O} , т. е., иными словами, и первая и вторая реакции являются реакциями необратимыми, что имеет чрезвычайно большое значение для понимания сущности всего протекающего процесса окисления NH_3 до NO и до N_2 , при чем при избытке кислорода в продуктах реакции нет совершенно аммиака.

Таким образом, обе реакции имеют большое стремление протекать слева направо и преимущественное протекание той или другой реакции зависит от условий самого процесса окисления. Следовательно, колебания выходов нельзя объяснять только изменением термодинамически возможного процента превращения, т. е. термодинамически возможным при данной температуре равновесием.

По Каржавину, величины свободных энергий для температур в 600 и 1000° будут следующие:

°C	Для реакции с образованием N_2	Для реакции с образованием NO
600	$Q = -330\,120$ кал.	$Q = -252\,600$ кал.
1000	$Q = -342\,100$.	$Q = -262\,420$.

Таким образом, реакция, идущая с образованием молекулярного азота идет с большим выделением свободной энергии по сравнению с реакцией, идущей с образованием NO, и поэтому всегда следует ожидать преимущественного протекания первой реакции, окончательными продуктами которой являются весьма устойчивый молекулярный азот и пары воды.

Опыты подтверждают этот вывод и, если дать, например, протекать реакции достаточно долгое время, тогда в качестве продуктов реакции будут N_2 и H_2O . Уменьшением времени пребывания реагирующих газов в контактирующей зоне можно добиться почти полного окисления аммиака до NO.

Таким образом, основным моментом для проектировки контактного аппарата будет являться определение размеров сетки, расчет числа сеток и скорости соприкосновения.

Что касается числа сеток, то, мы можем считать установленным, что одной сетки недостаточно для достижения полноты выходов и что увеличение числа сеток повышает процент превращения NH_3 в NO.

Так, например, *Малыревский*, работая с воздушно-аммиачной смесью и с сетками с диаметром нитей в 0,09 мм и 1000 плетений на 1 см², нашел показанные в таблице максимальные выходы и их зависимость от числа сеток.

Число сеток	Время контакта в сек.	°C	Содержа- ние NH_3 в смеси в %	Выход NO в %
2	0,00044	604	8,8	87,4
2	0,00034	619	8,7	87,2
2	0,00026	699	10,57	81,3
3	0,00039	555	7,7	84,3
3	0,00034	619	8,6	92,1
3	0,00030	623	8,1	89,2
4	0,00045	582	7,65	88,3
4	0,00039	666	9,25	90,8

Благоприятным числом сеток, таким образом, является ни одна и ни две сетки, а три. При этом следует принять во внимание, что большие размеры плетений сетки по сравнению с размерами молекул аммиака могут при больших скоростях газового потока приводить к тому, что часть молекул аммиака не будут испытывать столкновений с поверхностью проволочек платиновой сетки.

По расчету Каржавина, каждая молекула при скорости воздушно-аммиачной смеси $v = 570$ см³/сек. при температуре в 1000° при одной сетке будет испытывать 20 ударов о поверхность пла.

тины; при скорости же $v_0 = 100 \text{ см}^3/\text{сек.} - 200$ столкновений. При трёх сетках практически можно считать, что при любых промышленно-доступных скоростях все молекулы аммиака приходят в соприкосновение с поверхностью катализатора.

Применение более трех сеток при атмосферном давлении не практикуется, так как при этом скорость прохождения газа через катализатор уже теряет свою равномерность, чем нарушается и необходимое постоянство скорости и одинаковость времени соприкосновения по всему сечению контактного аппарата.

Вебб изучал работу 4 сеток, для чего он брал сетки с диаметрами нитей в $0,05 \text{ мм}$ и с 1000 плетений на 1 см^2 , при чем он разделял их кварцевыми нитями, имевшими диаметр в $1,6 \text{ мм}$. Пропуская воздушно-аммиачную смесь при постоянной скорости, он определял процент контактирования, наблюдая одновременно и те изменения, которые происходят с сетками. Было установлено, что при достижении максимальных выходов две первые сетки оказались покрытыми серым налетом, как бы „задымленными“, т. е. имели такой вид, какой вообще имеют сетки, достигшие своей максимальной активности. Микрофотографическое изображение таких активировавшихся в процессе работы сеток были даны на рис. 1 (стр. 11).

При дальнейшей работе все 4 сетки оказались активированными, но, однако, процент контактирования неуклонно падал, пока не достиг постоянной величины, уже не изменявшейся в течении остального времени работы, как это видно из кривой А (рис. 45).

Ясно, что вступление в действие двух последующих сеток вызвало появление дефиксированного азота, вследствие распада уже образовавшейся окиси азота, что и привело к снижению выходов.

Но, если такие же сетки при всех других неизменных условиях опыта, подвергнуть предварительному активированию посредством погружения в раствор хлорной платины и нагревания в струе азота при 500° , то процент превращения, как это видно из кривой В вышеприведенного рисунка, быстро достигает своего максимума, по достижении которого % превращения остается во все время опыта постоянным. Наконец, были поставлены опыты с новыми четырьмя сетками, но при достижении максимума оставляли только первые две по ходу газа сетки, а остальные две — снимали и тогда выхода оставались посто-

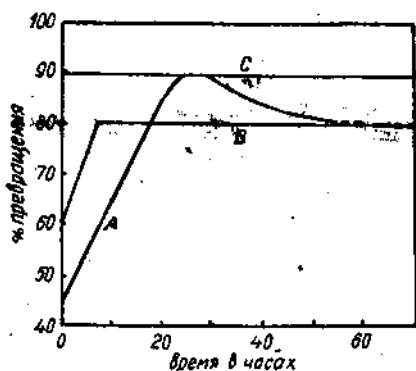


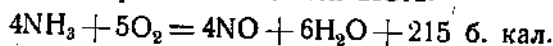
Рис. 45. Зависимость выходов от числа сеток и от времени активирования

- А — неплатинированные сетки (4 шт.)
 В — платинированные (4 шт.)
 С — платинированные (2 шт.)

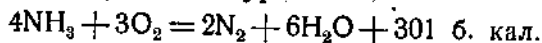
янными, соответствующими достигнутому первоначально максимуму, как это видно из кривой С. Таким образом, при работе при атмосферном давлении для получения максимальных выходов должно быть не меньше двух сеток и не больше, во всяком случае, трех.

При работе при высоком давлении, достигающем 7—8 атм., число сеток в контактном аппарате может доходить до 16 (на этом мы подробнее остановимся при изучении расчета конверторов, работающих под повышенным давлением).

Для того, чтобы приступить к расчету контактного аппарата для окисления аммиака, воспользуемся уравнениями обычно даваемыми для реакции образования окиси азота:



и для побочной реакции, ведущей к дефиксации азота и протекающей по принимаемому обычно уравнению:



Примем, что средние выходы, получаемые в нашем конвертере будут равны 95%. Тогда по первой реакции будет окисляться 95% NH_3 , по второй — 5% будет испытывать дефиксацию. Так как наиболее упрощающими вычисления являются молярные отношения, то взяв 1000 кг NH_3 , занимающих объем в 1315 м³, получим 58,8 кг молей.

Тогда, принимая, что концентрация NH_3 в воздушно-аммиачной смеси будет равна 9,5% по объему, для количества смеси, отвечающей содержанию в ней 1000 кг NH_3 , получим:

$$\frac{58,8 \cdot 100}{9,5} = 618,3 \text{ кг-молей.}$$

Тогда воздуха в смеси будет:

$$618,3 - 58,8 = 559,5 \text{ кг-молей}$$

с содержанием в нем:

$$\text{O}_2 \dots \dots \dots 559,5 \cdot \frac{21}{100} = 117,5 \text{ кг-молей}$$

$$\text{N}_2 \dots \dots \dots 559,5 \cdot \frac{79}{100} = 442,0 \text{ кг-молей}$$

Таким образом, газовая фаза до поступления в контакт при 0° и 760 мм Hg будет содержать:

$$\text{NH}_3 - 58,8 \text{ кг-молей или } 9,5\% \text{ по объему}$$

$$\text{O}_2 - 117,5 \quad " \quad " \quad 19,0\% \quad " \quad "$$

$$\text{N}_2 - 442,0 \quad " \quad " \quad 71,5\% \quad " \quad "$$

$$\text{Всего } 618 \text{ кг-молей или } 100\% \text{ по объему.}$$

Выходящие после конверсии из контактного аппарата газы имеют состав:

$$\text{NO} \dots 58,8 \times 0,95 = 56 \text{ кг-молей}$$

$$\text{N}_2 \dots 58,8 \times 0,05 \times 0,5 = 1,47 \text{ кг-молей.}$$

Ушло O_2 на окисление до NO :

$$56 \cdot \frac{5}{4} = 70 \text{ кг-молей.}$$

На образование воды при дефиксации аммиака до элементарного азота ушло O_2 :

$$(58,8 - 56) \cdot \frac{3}{4} = 2,88 \cdot \frac{3}{4} = 2,16 \text{ кг-моля.}$$

Количество азота в смеси после реакции стало равным
 $442 + 1,47 \approx 443,5 \text{ кг-молей.}$

Воды образовалось в результате реакции:

$$58,8 \cdot \frac{6}{4} = 88,3 \text{ кг-моля.}$$

Таким образом, состав газа после конверсии:

$NO - 56,0$	$8,85$	$\left. \begin{array}{l} 8,85 \\ 7,15 \\ 13,90 \\ 70,10 \end{array} \right\} \% \text{ по объему}$
$O_2 - 45,2$	$7,15$	
$H_2O - 88,3$	$13,90$	
$N_2 - 443,5$	$70,10$	

Всего $633,1 \text{ кг-молей}$ или 100% по объему.

Вычислим время соприкосновения газа с катализатором, приняв температуру на сетке равной $900^\circ C$ или 1173° абс.

Тогда на основании приводившейся нами формулы *Либцинсона*

$$T = -282 \lg z$$

получаем

$$-\lg z = \frac{T}{282} = \frac{1173}{282} = 4,17$$

или

$$\lg z = -4,17 = \bar{5},83,$$

откуда

$$z = 6,75 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}$$

Зная z , мы можем вычислить площадь сечения катализатора на основании формулы:

$$z = \frac{1,1 \cdot m \cdot d}{w_{\text{действ.}} \cdot 100},$$

где m — число сеток, которое примем равным 3,

d — диаметр нитей в $0,0007 \text{ см.}$

$w_{\text{действ.}}$ — действительная скорость газовой смеси при ее прохождении через катализатор, при чем

$$w_{\text{действ.}} = \frac{1,1 \cdot m \cdot d}{100 \cdot z},$$

откуда

$$w_{\text{действ.}} = \frac{1,1 \cdot 3 \cdot 0,007}{100 \cdot 6,75 \cdot 10^{-5}} = \frac{1,1 \cdot 3 \cdot 0,007 \cdot 100\,000}{100 \cdot 6,75} = 3,42 \text{ м/сек.}$$

Скорость вне катализатора, в контактном аппарате

$$w = \frac{w_{\text{действ.}}}{1 + 2nd},$$

где n — число проволок на 1 см и d — диаметр проволоки.

$$w = \frac{3,42}{1 + 2 \cdot \sqrt{1024 \cdot 0,007}} = \frac{3,42}{1 + 2 \cdot 32 \cdot 0,007} \cong 2,36 \text{ м/сек.}$$

Общий объем газов при 900° в м³/сек. будет равен:

$$v' = \frac{633,1 \cdot 22,4(273 + 900)}{24 \cdot 3600 \cdot 273} = 0,705 \text{ м³/сек.}$$

Отсюда площадь s катализирующей сетки, приходящейся на 1000 кг сжигаемого аммиака, будет равна:

$$s = \frac{v'}{w} = \frac{0,705}{2,36} \cong 0,298 \text{ м².}$$

Откуда диаметр полезной площади сетки:

$$D = \sqrt{\frac{0,298 \cdot 4}{3,14}} = 0,617 \text{ м.}$$

Если применить более точную формулу уже указывавшуюся нами на стр. 35:

$$s = \frac{v \cdot T \cdot 10^{-4}}{5,46d \left[1 - 3,14d^2 \cdot m \cdot \arctg \left(\frac{1}{2d\sqrt{m}} \right) \right]},$$

то получим:

$$\begin{aligned} s &= \frac{0,164 \cdot 1173 \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} \cdot 10^4}{5,46 \cdot 0,007 \left(1 - 3,14 \cdot 0,007^2 \cdot 1024 \cdot \arctg \left(\frac{1}{2 \cdot 0,007 \cdot 32} \right) \right)} = \\ &= \frac{0,164 \cdot 1173 \cdot 1,56}{5,46 \cdot 0,007 (1 - 3,14 \cdot 0,007^2 \cdot 1024 \cdot 1,15)} = \\ &= \frac{0,164 \cdot 1173 \cdot 1,56}{5,46 \cdot 0,007 \cdot 0,819} = 0,958 \text{ м²,} \end{aligned}$$

или при 3-х сетках:

$$s = \frac{0,958}{3} = 0,319 \text{ м²}$$

и диаметр:

$$D = \sqrt{\frac{0,319 \cdot 4}{3,14}} = 0,64 \text{ м.}$$

Примем, безопасности ради, диаметр полезной площади сетки 0,65 м. Имея исходную поверхность катализатора, можно проектировать контактный аппарат.

Основные требования, которые мы должны предъявлять к контактному аппарату сводятся, во-первых, к тому, чтобы нагрев сеток, или вернее, температура сеток, по всему сечению контактного аппарата были бы одинаковы.

Во-вторых, в целях сокращения теплоизлучения, контактный аппарат должен обладать минимальной поверхностью и, в-третьих, скорость прохождения катализируемой смеси должна быть одинаковой во всех частях сетки. Если первое наше требование связано теснейшим образом с конструкцией контактного аппарата,

а неправильности и дефекты в нем ведут к неравномерности температур в отдельных участках сеток, что в свою очередь вызывает отклонения в ту или другую сторону от необходимого времени соприкосновения, то и второе требование равномерного движения газа через все части сетки вызывается необходимостью всяческого устранения потерь, связанных с дефиксацией азота, и также зависит от точного соответствия конструкции аппарата с протекающими в нем реакциями и температурными условиями совершающегося процесса.

Если равномерность нагрева сеток во многих отношениях зависит от их теплопроводности, от способа их взаимного расположения и тщательности их закрепления в рамках, то равномерность потока газа почти исключительно зависит от формы и правильности расчета конвертора. Уже то, что в промышленности имеются самые разнообразные формы контактных аппаратов, каждая из которых имеет свои недочеты, показывает, что до сих пор еще нет достаточно прочных и неоспоримых положений, предопределяющих форму и конструкцию аппаратов.



Рис. 46. Сталинский аппарат (1-ый тип, Кулетьова).

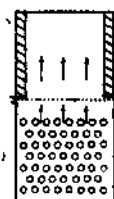


Рис. 47. Аппарат Фришера.

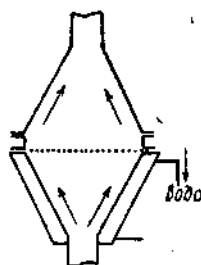


Рис. 48. Аппарат Бамаг. Тип 1-ый.

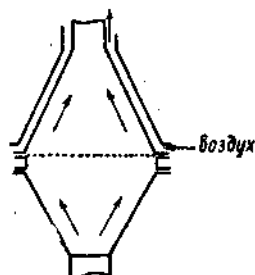


Рис. 49. Аппарат Бамаг. Тип 2-ой.

Для того, чтобы подвести определенную базу под выбор той или другой конструкции, следует подробно остановиться на системах существующих конверторов и выявить их сильные и слабые стороны.

На рис. 46 – 53 даны схематически различные типы аппаратов.

Если в таких аппаратах, как аппарат старого Сталинского типа, *Кайзера* и даже *Фришера*, можно говорить о проведенном принципе равномерности тока газа, то во всех остальных типах аппаратов, как это видно из их схематических изображений, ни коим образом нельзя признать существование этой равномерности.

Уже обычное трение газа о стенки замедляет движение газа около периферии и вследствие этого всегда наблюдается некоторое понижение температур катализатора по его периферии. Кроме того, понижение температуры катализатора увеличивается теплоизлучением оболочки конвертора, с которой сетка так или иначе

связана, и отдачей части своего тепла путем простой теплопроводности.

Исходя из ранее изложенного, следует считать, что прежде всего более приемлемым является направление газа сверху вниз, что, как мы видели, приводит к сужению границ взрывчатости смеси. Если работать при обыкновенном давлении и не превышать содержания NH_3 в смеси более 12 объемн. %, то направление тока газа снизу вверх имеет некоторые преимущества, препятствуя совершенно нежелательному провисанию сеток при обратном направлении газа, которое по мнению некоторых авторов, например, *Либинсона*, содействует также и снижению выходов.

При ходе газа снизу вверх, аппарат должен быть сконструирован в нижней своей части так, что постепенное расширение его под влиянием теплоизлучения не вызывало бы увеличения давления в нижней части аппарата и слишком большого изменения ско-

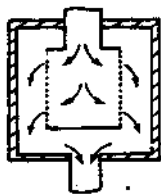


Рис. 50.
Аппарат
Парсонса

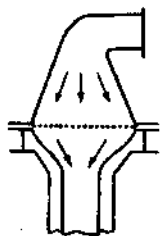


Рис. 51. Аппарат
Дюпона для окис-
ления аммиака под
давлением.

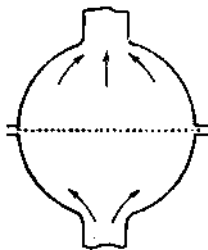


Рис. 52. Аппа-
рат Фаузера.
Тип 1-ый.

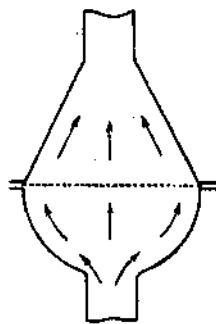


Рис. 53. Аппа-
рат Фаузера.
Тип 2-ой.

рости газа при прохождении его через катализирующую сетку. С этой целью нижняя часть аппарата должна представлять соответственным образом рассчитанный, усеченный конус, основанием своим соединенный в месте расположения катализирующей сетки с верхней частью конуса. Верхняя часть конуса должна по возможности тепло, излучаемое сеткой, отбрасывать обратно на сетку, сохраняя таким образом равномерное нагревание сетки по всей ее поверхности. С этой целью лучше всего выбрать для верхней части аппарата форму полушария. Таким образом, требуя от нижней части аппарата обязательного осуществления равномерности и одинаковой скорости прохождения аммиачно-воздушной смеси по всему сечению аппарата, от верхней части мы требуем такого устройства, чтобы оно обеспечивало равномерность нагрева сетки, содействовало возможному уменьшению теплоизлучения аппарата во внешнюю атмосферу. Таким образом, в вертикальном разрезе аппарат будет иметь приблизительно вид, схематически приведенный

на рис. 54. Для того, чтобы от только что изложенных принципиальных соображений перейти к размерам отдельных элементов аппарата припомним, что диаметр сетки был вычислен в 0,65 м. Учитывая необходимость зажима сеток, берем

D_1 равным $0,65 + 2 \cdot 0,010 = 0,67$ м и

D_2 с флянцами считаем равным $0,65 + 2 \cdot 0,075 = 0,8$ м.

Угол наклона стенок нижней части α , если не рассчитывать их с особенной точностью, можно принять равным 33° (рис. 55). и $D_{\text{нижн.}} = 0,15$.

Тогда высота нижней части:

$$h_{\text{нижн.}} = \frac{\frac{D_1}{2} - \frac{D_{\text{нижн.}}}{2}}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{\frac{0,67}{2} - \frac{0,15}{2}}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{0,26}{0,649} = 0,4 \text{ м.}$$

Высота верхней части аппарата:

$$h_{\text{верх.}} = r = \frac{0,67}{2} = 0,335 \cong 0,34 \text{ м.}$$

Толщина кольца:

$$K_{\text{кольца}} = 0,02 \text{ м.}$$

Высота всего аппарата:

$$H = 0,02 + 0,34 + 0,40 = 0,76 \text{ м.}$$

Поверхность нижней части

$$F_{\text{нижн.}} = \pi \left(\frac{D_1 + D_{\text{нижн.}}}{2} \right) l,$$

где

$$l = \frac{0,26}{\sin 33^\circ} = \frac{0,26}{0,5446} = 0,475,$$

откуда

$$F_{\text{нижн.}} = \pi \frac{(0,67 + 0,15)}{2} 0,475 = 0,612 \text{ м}^2.$$

Поверхность верхней части:

$$F_{\text{верх.}} = \frac{4\pi R^2}{2} = 2 \cdot \pi \cdot 0,34^2 = 0,727 \text{ м}^2.$$

Отверстие отводной трубы для отходящих из аппарата газов, конечно, уменьшает общую величину поверхности верхней части аппарата, но это уменьшение незначительно, а, кроме того, существует и собственное, не учитываемое нами, излучение отводной трубы, а поэтому мы можем пренебречь этим уменьшением поверхности верхушки конвертора. Зная размеры аппарата и поверхность его отдельных составных частей, мы можем определить тепловой баланс конвертора. Прежде всего, следует указать, что нижняя часть аппарата во избежание преждевременного разложения аммиака делается из алюминия, верхняя часть — из хромоникелевой нержавеющей стали.

Для выявления потерь тепла прежде всего рассмотрим теплопередачу от газа к стенкам, а также теплопередачу и лучеиспускание от стенок в окружающее пространство:

$$Q = \alpha (t_{\text{газ}} - t_{\text{ст.}}) F,$$

$$\alpha = 22,5 \cdot L^{-0,05} \cdot d^{-0,16} \cdot w^{-0,79} \beta_t$$

$$z = \frac{0,34}{2} = 0,17 \text{ м.}$$

Находим d :

$$AB = \frac{r}{2} + \frac{r}{2} = r$$

Так как $\triangle AOB$ является равносторонним (см. рис. 56), в котором $\angle AOB = \alpha = \frac{\alpha_1}{2} = \frac{60^\circ}{2} = 30^\circ$,

$$\text{то } D_{\text{ср.}} = D_1 - 2 \cdot \frac{\frac{r}{2}}{\operatorname{tg} 60^\circ} = 0,67 - \frac{0,34}{\operatorname{tg} 60^\circ} = 0,475 \text{ м.}$$

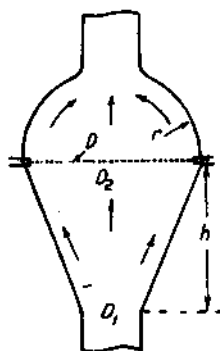


Рис. 54.

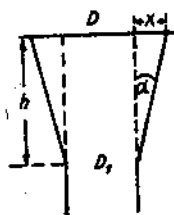


Рис. 55.

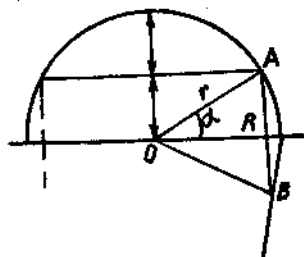


Рис. 56.

Исходя из этих данных для $D_{\text{ср.}}$, мы можем вычислить и среднюю скорость газа после контактного аппарата по формуле:

$$w_{\text{ср.}} = w \cdot \frac{D^2}{D_{\text{ср.}}^2},$$

где D — диаметр сетки, равный 0,65 м, $D_{\text{ср.}}$ — средний диаметр, равный 0,475 м, w — скорость газа в центре при данной температуре в 900° , равная 2,2 м/сек.

Тогда

$$w_{\text{ср.}} = \frac{2,2 \cdot 0,65^2}{0,475^2} = 4,12 \text{ м/сек.}$$

Если бы мы ту же скорость определяли, исходя из объема газа, то при 900° мы имели бы:

$$v_t = \frac{633,1 \cdot 22,4 (273 + 900)}{24 \cdot 3600 \cdot 273} = 0,705 \text{ м}^3.$$

Отсюда

$$w_{\text{ср.}} = \frac{v_t}{\frac{\pi D_{\text{ср.}}^2}{4}} = \frac{0,705 \cdot 4}{3,14 \cdot 0,475^2} = 4 \text{ м/сек.}$$

Что касается других величин в приведенной для α формуле, то:
 $\beta_t = 0,086$ при $t = 900^\circ$ и $F_{\text{верх.}} = 0,727 \text{ м}^2$.

Откуда, подставляя соответствующие значения, получим:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 22,5 \cdot 0,17^{-0,08} \cdot 0,475^{-0,18} \cdot 4,0^{-0,79} \cdot 0,086 = \\ &= 22,5 \cdot 1,09 \cdot 1,13 \cdot 3,21 \cdot 0,086 = 7,65 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Принимая

$$t_{\text{газ}} \cong 900^\circ \text{ и } t_{\text{ст.}} = 280^\circ,$$

имеем

$$Q_1 = \alpha_1 (t_{\text{газ}} - t_{\text{ст.}}) F_{\text{верх.}} = 7,65 \cdot (900 - 280) \cdot 0,727 = 3340 \text{ кал.,}$$

которые и представляют получаемое стенкой тепло.

Теплопередача и лучеиспускание от стенки в пространство выражается формулой:

$$Q' = (\alpha + c\beta) (t_{\text{ст.}} - t_{\text{возд.}}) F_{\text{верх.}},$$

где α для воздуха от вертикальных стенок = 6 кал. и коэффициент излучения

$$c = \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \varphi \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_4} \right)},$$

где c_1 — коэффициент лучеиспускания стенки аппарата, равный 4, c_2 — коэффициент среды окружающей стенки, c_4 — коэффициент абсолютно черного тела, равный 4,96, φ — отношение поверхности стенок аппарата к поверхности стенок помещения, равное $\frac{F}{F_{\infty}}$.

Так как можно принять $\varphi \cong 0$, $c = c_1 = 4$, температуру стенок аппарата $t_{\text{ст.}} = 280^\circ$, температуру воздуха $t_{\text{возд.}} = 30^\circ$, $F_{\text{верх.}} = 0,727 \text{ м}^2$ и β (для $280^\circ - 30^\circ$) = 3,25, то после подстановки получаем:

$$Q' = (6 + 4,25) \cdot (280 - 30) \cdot 0,727 = 3450 \text{ б. кал.,}$$

т. е.

$$Q = Q'.$$

Тогда

$$t_{\text{ст.}} = 280^\circ,$$

и, таким образом, расчет произведен правильно.

Потеря тепла через нижнюю часть контактного аппарата будет:

$$Q'' = F_{\text{нижн.}} \cdot K (t_{\text{газ}} - t_{\text{возд.}}),$$

где

$$F_{\text{нижн.}} = 0,612 \text{ м}^2$$

Так как

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_0}},$$

где

$$\alpha = 22,5 L^{-0,05} d^{-0,16} w^{-0,79} \beta_f,$$

$$L = \frac{Hk}{2} = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ м},$$

$$d = \frac{0,65 + 0,15}{2} = 0,4 \text{ м},$$

средняя температура газа $t_{\text{газа}} = 265^\circ$, как мы установили ранее.

$$\text{Отсюда } w = \frac{633,1 \cdot 22,4 (273 + 265) \cdot 4}{24 \cdot 3600 \cdot 273 \cdot \pi \cdot 0,40^2} = 2,58 \text{ м/сек.}$$

При абсолютной температуре:

$$T_{\text{ср.}} = \frac{273 + 265 + 273 + 30}{2} = 415^\circ,$$

$$\beta_f = 0,135.$$

Тогда

$$\alpha = 22,5 \cdot 0,2^{-0,05} \cdot 0,4^{-0,16} \cdot 2,58^{-0,79} \cdot 0,135 = 7,75 \text{ б. кал.}$$

Если для воздуха верхней стенки $\alpha_0 \cong 6\delta$ — толщине стенки = 0,004 м и λ — теплопроводности алюминия $\cong 50$, то

$$K = \frac{1}{\frac{1}{7,75} + \frac{0,004}{50} + \frac{1}{6}} = 3,4 \text{ б. кал. и}$$

$$Q'' = 3,4 \cdot 0,612 (265 - 3) \cong 490 \text{ б. кал.}$$

Общие потери в контактном аппарате через излучение:

$$Q = Q' + Q'' = 3450 + 490 = 3940 \text{ б. кал./час.}$$

Уносится с газами, покидающими сетку при температуре газа $t = 900^\circ$:

$$Q = c \cdot m \cdot t,$$

Зная, что средняя молярная теплоемкость от 0 до 900° будет:

$$c_{N_2} = c_{O_2} = 7,4 \text{ кал.}$$

$$c_{NO} = 7,5 \text{ кал.}$$

$$c_{H_2O} = 8,5 \text{ кал.}$$

получим для отдельных газов:

$$Q_{N_2} = 7,4 \cdot \frac{413,5}{24} \cdot 900 = 123400 \text{ б. кал.}$$

$$Q_{O_2} = 7,4 \cdot \frac{45,3}{24} \cdot 900 = 12550 \text{ б. кал.}$$

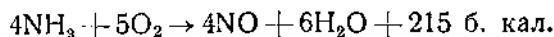
$$Q_{NO} = 7,5 \cdot \frac{56}{24} \cdot 900 = 15750 \text{ б. кал.}$$

$$Q_{H_2O} = 8,5 \cdot \frac{88,3}{24} \cdot 900 = 28100 \text{ б. кал.}$$

Таким образом

$$Q_{\text{общ.}} = Q_{N_2} + Q_{O_2} + Q_{NO} + Q_{H_2O} = 123400 + 12550 + 15750 + 28100 = 179800 \text{ б. кал./час.}$$

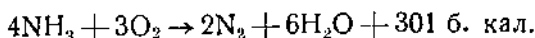
Приход тепла вследствие реакции образования NO и N₂ по уравнению:



выразится:

$$\frac{215 \cdot 1000 \cdot 56}{4} = 3100000 \text{ б. кал. в сутки,}$$

и при протекании реакции на 5% по уравнению:



получим:

$$\frac{2 \cdot 88 \cdot 1000 \cdot 301}{4} = 217500 \text{ б. кал.}$$

Итого в сутки 3317 500 б. кал.

$$\text{или в час } \frac{3317500}{24} = 138200 \text{ б. кал.}$$

Таким образом, можно составить следующий тепловой баланс

Приход тепла	Расход тепла
Получено от выделяющейся теплоты реакции в час 138 200 б. кал.	Теряется конвекцией и теплоизлучением . . . 3 940 б. кал.
Необходимо ввести с газами в конвертор путем их подогрева в час 41 600 б. кал.	Уносится с газами. 179 800 б. кал.
179 800 б. кал. час.	179 800 б. кал./час.

Для того, чтобы узнать до какой температуры надо подогреть поступающие в контактный аппарат газы, необходимо припомнить, что в пределах от 0 до 300° теплоемкость:

$$c_{O_2} = c_{N_2} = 7,12 \text{ и } c_{NH_3} = 10,1,$$

откуда

$$Q_{O_2 \text{ и } N_2} = 7,12 \cdot \frac{(442 + 117,5)}{24} = 163 x$$

$$Q_{NH_3} = 10,1 \cdot \frac{58,8}{24} \cdot x = 24,7 x$$

$$Q_{\text{общ.}} = Q_{O_2 \text{ и } N_2} + Q_{NH_3} = 163 x + 24,7 x = 187,7 x$$

где x — температура, до которой необходимо нагреть аммиачно-воздушную смесь до поступления ее на контакт.

Зная, что нам не хватает 41600 кал., мы можем написать:

$$187x = 41600,$$

откуда

$$x = \frac{41600}{187} \cong 225^{\circ}.$$

Подогрев до этой температуры можно легко осуществить за счет подогрева поступающих в конвертор газов в специальном теплообменнике, схема и сопряжение которого с рассчитанным контактным аппаратом, оказаны на рис. 57.

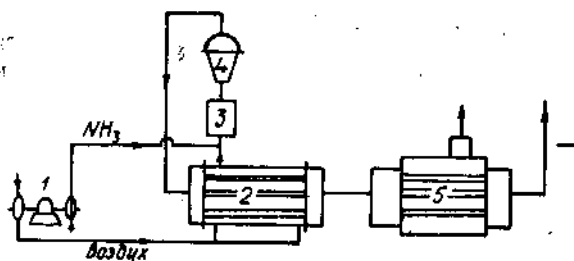
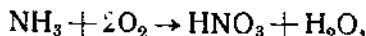


Рис. 57. 1—вентилятор воздушный и аммиачный; 2—теплообменник; 3—смеситель; 4—конвертор; 5—паровой котел.

Для того, чтобы еще более уяснить себе принципы расчетов контактных аппаратов, в сущности основывающихся на материальном и тепловом балансе конвертора, лучше всего остановиться на каком-либо реальном типе аппаратов, имеющих большое распространение в фабрично-заводской практике. В качестве такого расчета конвертора возьмем расчет теплового и материального баланса контактного аппарата фирмы *Франка-Каро-Бамага* с производительностью в 2,5 т сжигаемого на один контакт аммиака.

Примем в основу расчета, что содержание аммиака в воздушно-аммиачной смеси равно 9,5% (объемных), что вытекает из ниже-следующего.

По реакции:



для полного окисления аммиака до HNO_3 на 1 моль требуется 2 моля O_2 .

Тогда воздуха потребуется:

$$\frac{2 \cdot 100}{21} = 9,5 \text{ молей.}$$

Общий объем воздушно аммиачной смеси составит:

$$1 + 9,5 = 10,5 \text{ молей.}$$

Тогда концентрация аммиака в воздушно-аммиачной смеси:

$$\frac{100 \cdot 1}{10,5} = 9,5\%.$$

Для осуществления процесса полного окисления необходим некоторый избыток кислорода в конце системы. Вследствие обычно имеющей место неполноты реакции окисления аммиака, а также вследствие возможных засосов в абсорбционной системе через неплотности аппаратуры, можно считать, что избыточного количества воздуха вводить в систему нет необходимости, и состав поступающий в контактные аппараты воздушно-аммиачной смеси будет:

Воздуха ¹	90,5%
Аммиака	9,5%
Всего	100%

Переводя воздух на количество кислорода и азота (не учитывая незначительного содержания влаги в нем), получим:

$$O_2 = \frac{90,5 \cdot 21}{100} = 19\%$$

$$N_2 = 90,5 - 19 = 71,5\%$$

Всего 90,5%

Тогда состав газа, поступающего в контактный аппарат будет:

NH ₃	9,5%
O ₂	19%
N ₂	71,5%
Всего	100%

Согласно заданию один контактный аппарат должен сжигать в сутки 2,5 т аммиака или в пересчете на моли:

$$\frac{1000 \cdot 25}{17} = 147,06 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Это количество аммиака можно выразить в м³, приняв удельный вес NH₃ равным 0,770, а вес аммиачного газа в 2500 кг, т. е. 2500 : 0,77 = 3247 м³ в сутки при 0° и 760 мм Hg.

Общее количество воздушно аммиачной смеси, поступающей в сутки в контактный аппарат, составит:

$$\frac{147,06 \cdot 100}{9,5} = 1548 \text{ кг молей в сутки.}$$

Из общего количества поступающей воздушно-аммиачной смеси поступает:

Воздуха

$$1548 - 147,06 = 1400,94 \text{ кг-молей в сутки.}$$

С ним поступает кислорода:

$$\frac{1400,94 \cdot 21}{100} = 294,2 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Пересчитывая на вес в килограммах, получим

$$294,2 \cdot 32 = 9415 \text{ кг в сутки,}$$

что будет составлять:

$$\frac{9415}{1,429} = 6588 \text{ м}^3 \text{ в сутки при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм Нг.}$$

Азота с воздухом поступает:

$$1400,94 - 294,2 = 1106,74 \text{ кг-молей в сутки,}$$

что составляет:

$$1106,74 \cdot 28 = 30990 \text{ кг в сутки}$$

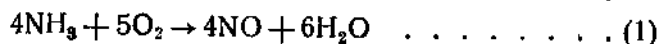
или

$$\frac{30990}{1,251} = 24780 \text{ м}^3 \text{ в сутки при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм Нг.}$$

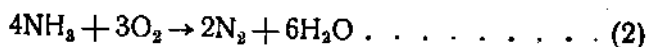
Сводя полученные данные, получаем таблицу, показывающую состав газа, поступающего в контактный аппарат:

Компоненты	В кг-молях в сутки	В %		В м ³ в сутки при 0° и 760 мм Нг	В кг в сутки при 0° и 760 мм Нг
		По объему	По весу		
Аммиак	147,06	9,5	5,83	3 247	2 500
Кислород	294,20	19	21,94	6 588	9 415
Азот	1106,94	71,5	72,23	24 780	30 990
Всего	1548,00	100	100	34 615	42 905

Примем, как это делают обычно, что в контактном аппарате протекает следующая суммарная реакция:



В соответствии с наиболее часто наблюдаемым выходом по конверсии в 95%, считаем, что по вышеприведенной реакции реагирует 95% всего поступающего в конвертор аммиака, т. е. 95% аммиака окисляется до NO. Остальное количество в 5% аммиака является потерянными для процесса, вследствие нежелательной реакции, приводящей к дефиксации азота и выражаемой обычно следующим уравнением:



По реакции (2) реагирует 5% всего поступающего аммиака.

По главной реакции (1) из 1 моля NH₃ образуется 1 моль NO, если степень окисления равна 100%, то при нашем выходе на

контакте в 95% получим окиси азота:

$$\frac{147,06 \cdot 95}{100} = 139,71 \text{ кг-молей в сутки.}$$

По второй реакции (2) образуется азота:

$$\frac{147,06 \cdot 5}{100} = 3,68 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Всего азота в газовой смеси будет:

$$1106,74 + 3,68 = 1110,42 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Потребуется на окисление кислорода:

1) По главной реакции:

$$139,71 \cdot \frac{5}{4} = 174,64 \text{ кг-молей в сутки.}$$

2) По второй реакции:

$$7,35 \cdot \frac{3}{4} = 5,51 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Всего расходуется кислорода по обеим реакциям:

$$174,64 + 5,51 = 180,15 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Остается свободного кислорода:

$$294,2 - 180,15 = 114,05 \text{ кг-молей в сутки.}$$

В результате реакций образуется воды:

1) По главной реакции:

$$139,71 \cdot \frac{3}{2} = 209,56 \text{ кг-молей в сутки.}$$

2) По второй реакции:

$$7,35 \cdot \frac{3}{2} = 11,03 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Всего образуется воды:

$$209,56 + 11,03 = 220,59 \text{ кг-молей в сутки.}$$

Всего продуктов реакции;

$$139,71 + 1110,42 + 114,05 + 220,59 = 1584,77 \text{ кг-молей в сутки.}$$

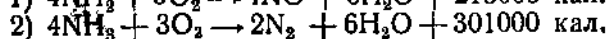
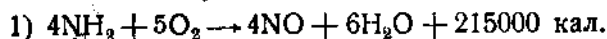
Тогда после окисления получим следующий газ:

NO	$\frac{139,71 \cdot 100}{1584,77} = 8,82\%$
O ₂	$\frac{114,05 \cdot 100}{1584,77} = 7,19\%$
N ₂	$\frac{1110,42 \cdot 100}{1584,77} = 70,07\%$
Пары воды	$\frac{220,59 \cdot 100}{1584,77} = 13,92\%$
	Всего . . . 100%

Сведем в таблицу полученные данные и получим состав газа после окисления:

Компоненты	В кг-молей в сутки	Объем в %	Вес в %	В м ³ в сутки при 0° 760 мм Hg	В кг в сутки при 0° 760 мм Hg
Окись азота . . .	139,71	8,82	9,77	3127	4190
Кислород . . .	114,05	7,19	8,51	2755	3650
Азот . . .	1110,42	70,07	72,47	24832	31090
Пары воды . . .	220,59	13,92	9,25	4962	3970
Всего . . .	1584,77	100	100	35476	42900

Для того, чтобы, составить тепловой баланс конвертора вспомним, что в контактном аппарате протекают два экзотермических процесса со следующими тепловыми эффектами:



Тогда количество тепла, выделяющееся в результате окисления аммиака, по основной реакции (1), будет:

$$\frac{215000 \cdot 139,71}{4} = 7509412 \text{ кал. в сутки.}$$

По второй реакции выделяется тепла:

$$\frac{301000 \cdot 7,35}{4} = 553087 \text{ кал. в сутки.}$$

Итого теплоты от окисления:

$$8062500 \text{ кал. в сутки,}$$

что составит в час:

$$\frac{8062500}{24} = 335940 \text{ кал. в час.}$$

Как известно контактный аппарат типа *Бамаг* имеет верхний шлем из хромо-никелевой стали. Нижняя часть — чугунная, футерованная внутри огнеупорным шамотовым кирпичем.

Диаметр нижней части конуса . . . $D = 1100 \text{ мм}$

Высота $H = 150 \text{ мм}$

Диаметр газоотводной трубы . . . $D_{\text{гр.}} = 450 \text{ мм}$

Толщина стенок хромо-никелевого шлема $\delta = 5 \text{ мм}$

Температура платиновой сетки 850°

Температура наружного воздуха 20°

Количество газа проходящее через верхнюю часть конвертора, равно 35476 м³ в сутки при 0 и 760 мм Hg или при данных темпе-

ратурных условиях:

$$v_1 = \frac{35476 \cdot 1123}{273} = 145932 \text{ м}^3 \text{ в сутки,}$$

или секундный объем газов, проходящих через верхнюю часть контактного аппарата:

$$v' = \frac{145932}{24 \cdot 3600} = 1,609 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

при 850° и нормальном давлении.

Излучение от платиновой сетки можно считать равным излучению от эквивалентной по величине плоской платиновой пластинки.

Тепло Q , излучаемое платиновой сеткой, передается стенкам верхней части контактного аппарата. Часть этого тепла q_1 передается газу путем конвекции; оставшая часть q_2 передается наружному воздуху конвекцией и лучеиспусканием.

Очевидно, что

$$Q = q_1 + q_2.$$

Количество тепла, излучаемое платиновой сеткой, определяем по формуле:

$$Q = c' \cdot s \cdot \beta (t_1 - t_2),$$

где

$$\beta = \frac{\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4}{t_1 - t_2} \quad \text{и} \quad c' = \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \varphi \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_4}\right)}$$

где c' — суммарный коэффициент лучеиспускания, φ — отношение поверхности излучающего тепло тела к внутренней поверхности заключающего его тела, получающего излучение, т. е.

$$\varphi = \frac{s}{F_{\text{верх.}}},$$

где s — поверхность платиновой сетки, $F_{\text{верх.}}$ — поверхность верхней части конвертора.

Определим величины φ , β и c' .

Поверхность платиновой сетки определится уравнением:

$$s = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi \cdot 1,1^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 1,21}{4} = 0,95 \text{ м}^2$$

Поверхность верхнего шлема из хромо-никкелевой стали определяется, как боковая поверхность усеченного конуса:

$$F_{\text{верх.}} = \frac{\pi}{2} (D + D_{\text{тр.}}) L,$$

где образующая

$$L = \sqrt{1,5^2 - 0,325^2} = 1,535 \text{ м.}$$

Тогда

$$F_{\text{верх}} = 1,57 (1,1 + 0,45) \cdot 1,535 = 3,735 \text{ м}^2$$

и

$$\varphi = \frac{0,95}{3,735} = 0,254.$$

Из таблиц (Гребер, Кноблаух и Генки) находим значения коэффициентов лучеиспускания:

$$c_4 = 4,96; c_1 = 0,97 \cdot c_4 = 0,97 \cdot 4,96 = 4,81; \\ c_2 = 4,32.$$

Тогда суммарный коэффициент лучеиспускания:

$$c' = \frac{1}{\frac{1}{4,81} + 0,254 \left(\frac{1}{4,32} - \frac{1}{4,96} \right)} = \frac{1}{0,2079 + 0,0076} = 4,64.$$

Для определения β задаемся предварительно температурой стенок конвертора $t_k = 475^\circ$.

Тогда имеем:

$$\beta = \frac{\left(\frac{1123}{100}\right)^4 - \left(\frac{748}{100}\right)^4}{850 - 475} = \frac{11,23^4 - 7,48^4}{375} = \frac{15905 - 3130}{375} = 34,06.$$

Для определения количества тепла, излучаемого поверхностью платиновой сетки, подставляем соответствующие значения в уравнение:

$$Q = c's\beta(t_1 - t_2).$$

Тогда имеем:

$$Q = 4,64 \cdot 34,06 \cdot 0,95 (850 - t_k) = 150,14 (850 - t_k) = 127619 - 150,14 t_k \quad (1)$$

Определим теперь количество тепла q_1 , передаваемое газу путем конвекции, по формуле:

$$q_1 = \alpha_1 F_{\text{верх}} (t_k - t_r)$$

где t_r — температура газа в верхней части конвертора, которую принимаем в среднем равной 820° .

Определим предварительно среднюю скорость газа в конверторе. Принимая средний диаметр

$$D_{\text{ср.}} = \frac{1,1 + 0,45}{2} = 0,775 \text{ м},$$

получаем среднее сечение верхней части контактного аппарата:

$$\sigma_{\text{ср.}} = \frac{\pi D_{\text{ср.}}^2}{4} = 0,785 \cdot 0,775^2 = 0,471 \text{ м}^2.$$

Тогда средняя скорость газов:

$$w = \frac{v'}{c_{\text{ср.}}} = \frac{1,609}{0,471} = 3,42 \text{ м/сек.}$$

Коэффициент теплопередачи от стенки к газу определяем по Нуссельту:

$$\alpha_1 = 22,5 \cdot L^{-0,05} \cdot d^{-0,16} \cdot w^{0,79} \cdot p^{0,79} \beta_T$$

Принимаем: $L = \frac{1,5}{2} = 0,75 \text{ м,}$

$$d = D_{\text{ср.}} = 0,775 \text{ м, } w = 3,42 \text{ м/сек.}$$

Значение коэффициента β_T для средней температуры газа и стенки (в абсолютной температуре):

$$T = \frac{820 + 475}{2} + 273 = 920^\circ \text{ абс.}$$

находим в таблицах,¹

$$\beta_T = 0,085.$$

Подставляя значения в приведенную выше формулу, получаем

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 22,5 \cdot 0,75^{-0,05} \cdot 0,775^{-0,16} \cdot 3,42^{0,79} \cdot 0,085 = \\ &= 22,5 \cdot 1,04 \cdot 1,00 \cdot 2,64 \cdot 0,085 = 5,25 \text{ б. кал./м}^2\text{/}^\circ\text{Ц/час.} \end{aligned}$$

Тогда количество тепла, передаваемое газу конвекцией:

$$q_1 = 5,25 \cdot 3,735 \cdot (t_k - 820) = 19,61 (t_k - 820),$$

или

$$q_1 = 19,61 t_k - 16080 \quad (2)$$

Для составления третьего уравнения для количества тепла, теряемого наружу конвекцией и лучеиспусканием, определяем коэффициент теплопередачи от стенки к внешнему воздуху. Для случая теплопередачи от наклонной стенки (под углом β) имеем формулу:

$$\alpha_2 = 0,81 (1 - 0,17 \sin \beta) c \sqrt[4]{t_{\text{ст.}} - t_{\text{возд.}}}$$

Для средней температуры

$$t_{\text{ср.}} = \frac{475 + 20}{2} = 247^\circ$$

находим значение коэффициента $c = 2,92$ (см. Меркель. — Основы теплопередачи).

Угол наклона стенок контактного аппарата

$$\beta = 67^\circ 30',$$

откуда

$$\sin \beta = 0,924.$$

¹ См. Гребер. Введение в теорию теплопередачи. Стр. 149. Изд. 1933 г.

Тогда имеем:

$$\alpha_2 = 0,81 (1 - 0,17 \cdot 0,924) \cdot 2,92 \sqrt[4]{475 - 20} = 0,81 \cdot 0,834 \cdot 2,92 \cdot 4,62 = 9,11 \text{ кал./м}^2\text{°C/час.}$$

Определяем коэффициент

$$\beta' = \frac{\left(\frac{748}{100}\right)^4 - \left(\frac{293}{100}\right)^4}{475 - 20} = \frac{3056,7}{455} = 6,72.$$

Так как

$$c' = c_1 = 4,32,$$

то для потери тепла конвекцией и лучеиспусканием имеем:

$$q_2 = (\alpha_2 + \beta' c') \cdot F_{\text{верх}} \cdot (t_k - t_{\text{возд}}).$$

Подставляя полученные выше величины, имеем:

$$q_2 = (9,11 + 6,72 \cdot 4,32) \cdot 3,735 \cdot (t_k - 820).$$

откуда получаем третье уравнение:

$$q_2 = 142,45 \cdot t_k - 2849. \quad (3)$$

Так как

$$Q = q_1 + q_2,$$

то

$$127619 - 150,14 \cdot t_k = 19,61 \cdot t_k - 16080 + 142,45 \cdot t_k - 2849,$$

откуда

$$t_k \cong 470^\circ.$$

Совпадение температур (принятой и найденной) является вполне удовлетворительным. Поэтому температуру стенок можно принять равной 475° .

Тогда количество тепла, теряемое через верхнюю часть конвертора конвекцией и лучеиспусканием, будет:

$$q_2 = 142,45 \cdot 475 - 2849 = 67665 \text{ кал./час.}$$

Так как величина потери весьма значительна, то целесообразно изолировать верхнюю часть контактных аппаратов с целью уменьшения тепловых потерь. Изоляцией можно сократить потерю тепла на 50%. Тогда будет теряться через стенки конвертора наружу:

$$67665 \cdot 0,5 = 33844 \text{ кал./час.}$$

На основании произведенных расчетов составляем тепловой баланс.

Приход тепла в контактный аппарат составит из тепла, выделяющегося в конверторе в результате протекающих экзотермических процессов, и из тепла, приносимого в аппарат воздушно-аммиачной смесью.

1. Теплота окисления по ранее вычисленному составляет: 335940 кал./час.

2. Для вычисления тепла, приносимого составными частями воздушно-аммиачной смеси, принимаем при постоянном давлении для составных ее частей между 0° и 430° за средние молярные теплоемкости следующие величины:

$$mc_{p_{N_2}} = mc_{p_{O_2}} = 7,12 \text{ кал./моль}$$

$$mc_{p_{NH_3}} = 10,1 \text{ кал./моль}$$

Обозначая через t_x температуру поступающей в нижнюю часть конвертора смеси, будем иметь:

1) количество тепла, приносимого с кислородом и азотом воздушно-аммиачной смесью:

$$Q_{N_2+O_2} = \frac{294,2 + 1106,74}{24} \cdot 7,12 t_x = 415,61 t_x;$$

2) количество тепла, приносимого с аммиаком:

$$Q_{NH_3} = \frac{147,06}{24} \cdot 10,1 t_x = 61,89 t_x.$$

Следовательно, всего приносится тепла:

$$\Sigma = 335940 + 477,5 t_x.$$

Расход тепла составит из количества тепла, уносимого с нитрозными газами.

Количество тепла, уносимое из конвертора с нитрозными газами, можно определить, принимая средние молярные теплоемкости составных частей между 0° и 800° равными:

$$mc_{p_{N_2}} = mc_{p_{O_2}} = 7,4 \text{ кал./моль},$$

$$mc_{p_{NO}} = 7,5 \text{ кал./моль (по Фаузеру)},$$

$$mc_{H_2O} = 8,6 \text{ кал./моль}.$$

Тогда будем иметь для тепла уносимого из конвертора:

1) с азотом и кислородом:

$$Q_{N_2+O_2} = \frac{1110,42 + 114,05}{24} \cdot 7,4 \cdot 850 = 320\,912 \text{ кал./час},$$

2) с окисью азота:

$$Q_{NO} = \frac{130,71}{24} \cdot 7,2 \cdot 850 = 37\,110 \text{ кал./час}.$$

3) с парами воды:

$$Q_{H_2O} = \frac{220,59}{24} \cdot 8,6 \cdot 850 = 680\,022 \text{ кал./час}.$$

Всего уносится тепла с нитрозными газами:

$$320\,912 + 37\,110 + 67\,022 = 426\,044 \text{ кал./час.}$$

Для определения температуры смеси, поступающей в нижнюю часть аппарата, составляем уравнение:

$$335\,940 + 477,5 t_x = 426\,044,$$

откуда

$$t_x = \frac{426044 - 335940}{477,5} = 195^\circ.$$

Таким образом, для достижения на сетке принятой температуры в 850° необходимо, чтобы поступающая в нижнюю часть конвертора воздушно-аммиачная смесь была подогрета до 195° .

Тепловой баланс конвертора

Приход тепла

1. Тепло реакции 335 940 кал./час.

2. Тепло, приносимое
с воздушно-аммиачной смесью:

а) с азотом и кислородом . . $415,61 \cdot 195 = 81\,045$ кал./час.

б) с аммиаком $61,89 \cdot 195 = 12\,070$ кал./час.

Всего 93 115 кал./час.

Приход тепла: $335\,940 + 93\,115 = 429\,055$ кал./час.

Расход тепла

Учитывая потери тепла через верхнюю половину конвертора, определим температуру газовой смеси в верхней части конвертора по формуле:

$$t_{\text{ср.}} = \frac{Q}{mc_{\text{ср.}}},$$

где Q определится, как разность теплосодержания нитрозных газов и потерь тепла наружу в верхней части конвертора:

$$Q = 426\,044 - 33\,844 = 392\,200 \text{ кал./час.};$$

Средняя молярная теплоемкость определяется, как сумма произведений молярных теплоемкостей каждого из компонентов газовой смеси на соответствующее процентное содержание в смеси данного компонента.

$$\begin{aligned} mc_{\text{ср.}} &= 0,0882 \cdot 7,5 + 0,0719 \cdot 7,4 + 0,7007 \cdot 7,4 + 0,1392 \cdot 8,6 = \\ &= 0,662 + 0,532 + 5,185 + 1,196 = 7,576 \text{ кал./моль.} \end{aligned}$$

Тогда температура нитрозных газов

$$t = \frac{392700}{\frac{1584 \cdot 77}{24} \cdot 7,576} \cong 785^\circ.$$

На основании вышесказанного получаем расход тепла:

1) Потери с нитрозными газами	392 700 кал./час.
2) Потери тепла через верхнюю часть конвертора	33 344 кал./час.
3) Потери через нижнюю часть аппарата и прочие потери (по разности)	3 021 кал./час.
Всего	429 065 кал./час.

Тепловой баланс контактного аппарата

Приход тепла

Расход тепла

Статьи прихода	кал./час	в %	Статьи расхода	кал./час	в %
1. Теплота реакции	335940	78,3	1. Уносится с нитрозными газами	392200	
2. Тепло, приносимое с воздушно-аммиачной смесью	93115	21,7	а) с азотом	268270	62,64
			б) с кислородом	27605	6,43
			в) с окисью азота	3475	7,99
			г) с парами воды	620,0	14,46
а) с азотом	65647	15,30		392200	91,52
б) с кислородом	15398	3,59			
в) с аммиаком	12070	2,81	2. Потери тепла через верхнюю часть конвертора	33844	7,70
	93115	21,7	3. Потери тепла через нижнюю часть конвертора и проч. потери	3011	0,78
Приход тепла	429055	100	Расход тепла	429055	100

Не лишним будет для полноты представлений о расчетах контактных аппаратов привести также и расчет аппарата *Дюпона*, работающего при повышенном давлении в 7—8 атм. Примем для конвертора следующие основные исходные данные:

Производительность 20 т/сутки (моногидрат).

Крепость получаемой азотной кислоты 60%.

Аммиак — аммиачная 25%-ная вода.

Кислород — воздушная смесь.

Давление 7 атм.

Температура сетки 900° Ц.

На основании практических данных, имеющихся о *Дюпоновских* установках принимаем:

Контактирование	96%
Абсорбция	98%
Потери на концентрации	5%
Содержание NH_3 в воздушно-аммиачной смеси	10%

Общий выход установки: $0,96 \cdot 0,98 \cdot 0,95 = 0,893$ или 89,3%.

Материальный баланс

Расход аммиака при производительности 20 000 кг/сутки при коэффициенте полезного действия равном 0,893:

$$\frac{20.000 \cdot 17}{63 \cdot 24 \cdot 0,893} = 252 \text{ кг/час}$$

или

$$\frac{252}{17} = 14,8 \text{ кг-молей/час.}$$

Состав воздушно-аммиачной смеси:

NH_3	10%
O_2	$90 \cdot 0,21 = 18,9\%$
N_2	$90 \cdot 0,79 = 71,1\%$
	100%

Расход кислорода:

$$\frac{14,8 \cdot 18,9}{10} = 28 \text{ кг-молей/час.}$$

Таким образом расход воздуха:

$$105,2 + 28 = 133,2 \text{ кг-молей/час.}$$

Добавочный воздух, расчетное количество которого равно 14,4% (с учетом содержания 2% O_2 в хвостовых газах), вводится в абсорбционную часть установки.

Состав воздушно-аммиачной смеси до контактного аппарата

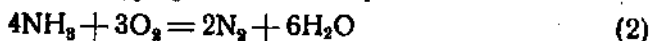
NH_3	14,8 кг-молей/час.		
O_2	28	"	"
N_2	105,2	"	"
	148		
	кг-молей/час.		

Состав газа после контактирования

Допустим, что брутто-реакция:



идет на 96%, а остальные 4% приходятся на реакцию:



Образовалось NO:

$$14,8 \cdot 0,96 = 14,2 \text{ кг-молей/час.}$$

Связалось O₂ по реакции (1):

$$14,2 \cdot \frac{5}{4} = 17,75 \text{ кг-молей/час.}$$

Связалось O₂ по реакции (2):

$$(14,8 - 14,2) \frac{3}{4} = 0,45 \text{ кг-молей/час.}$$

Общее количество прореагировавшего O₂:

$$17,75 + 0,45 = 18,2 \text{ кг-молей/час.}$$

Остается O₂ в свободном состоянии:

$$28 - 18,2 = 9,8 \text{ кг-молей/час.}$$

Образовалось N₂ по реакции (2):

$$(14,8 - 14,2) \frac{2}{4} = 0,3 \text{ кг-молей/час.}$$

Общее количество N₂:

$$105,2 + 0,3 = 105,5 \text{ кг-молей/час.}$$

Образовалось H₂O по обеим реакциям:

$$14,8 \cdot \frac{6}{4} = 22,2 \text{ кг-молей/час.}$$

Отсюда состав конвертированных газов будет следующим:

Компоненты	Моли	Проценты
NO	14,2	9,4
O ₂	9,8	6,45
N ₂	105,5	69,7
H ₂ O	22,2	14,7
	151,7	100,25

В качестве конвертора возьмем аппарат типа *Дюпона* с пирамидальной верхушкой, верхняя часть которой никкелевая во избежание предварительного контактирования вводимого горячего газа, нижняя, конусообразная часть — из хромониккелевой стали, снабженная водяной рубашкой с непрерывно циркулирующей водой.

Катализатор — горизонтально расположенные платино-родиевые сетки.

Учитывая высокую температуру контактирования, диаметр нити берем равным 0,07 мм, число отверстий на 1 см², равным 1600 (*Либинсон, Ж. Х. Пр. № 4. 1931 г.*).

Сетку расположим на 6 колосниках из хромистой стали с $\delta = 5$ мм и шириной 15 мм.

Сверху аппарата предусмотрим смотровое окошечко (прикрытое стеклом) для наблюдения за цветом сетки во время процесса; сбоку для разжигания сетки при пуске — отверстие диаметром в 30 мм.

Измерение температуры сетки будем производить при помощи термопары.

Расчет конвертора

Средний диаметр аппарата рассчитаем, исходя из зависимости между сечением, скоростью протекания газа (при отсутствии сеток) и объемом его:

$$w = \frac{v}{F},$$

где v — объем газа, известный нам из материального баланса и приведенный к условиям процесса, w — скорость в средней части конвертора при свободном прохождении $\cong 5$ м/сек.

$$v = \frac{151,7 \cdot 22,4 (900 + 273) \cdot 1}{273 \cdot 7 \cdot 3600} = 0,581 \text{ м}^3/\text{сек},$$

$$\frac{\pi D_{\text{ср.}}^2}{4} = \frac{v}{w} = \frac{0,581}{5}$$

$$D_{\text{ср.}} = \sqrt{\frac{0,581 \cdot 4}{\pi \cdot 5}} = \sqrt{0,151} = 0,389 \text{ м} = 389 \text{ мм}.$$

Считая сечение аппарата квадратом, определим его сторону:

$$\frac{\pi D^2}{4} = a^2,$$

$$a = \sqrt{\frac{\pi \cdot 0,389^2}{4}} = \sqrt{0,121} = 0,348 \text{ м}.$$

Высота конвертора вычисляется следующим образом.

Принимаем угол наклона стенок в верхней части $\alpha = 70^\circ$, диаметр входного отверстия $D_{\text{вх.}} = 200$ мм.

Тогда сторона верхнего квадратного сечения:

$$a_1 = \sqrt{\frac{\pi \cdot 200^2}{4}} = 177 \text{ мм}$$

и высота верхней части:

$$H_{\text{верх.}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2} \operatorname{tg} 70^\circ\right)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{a_1}{2} \operatorname{tg} 70^\circ\right)^2 - \left(\frac{a_1}{2}\right)^2}$$

Откуда, подставляя соответствующие значения, получим

$$H_{\text{верх.}} = \sqrt{\left(\frac{0,348}{2} \cdot 2,747\right)^2 - \left(\frac{0,348}{2}\right)^2} - \sqrt{\left(\frac{0,177}{2} \cdot 2,747\right)^2 - \left(\frac{0,177}{2}\right)^2} = \\ = \sqrt{0,233 - 0,0303} - \sqrt{0,0576 - 0,00774} = \sqrt{0,2027} - \sqrt{0,04986} = \\ = 0,45 - 0,233,$$

т. е.

$$H_{\text{верх.}} = 217 \text{ мм.}$$

Угол наклона стенок в нижней части аппарата примем $\alpha = 53^\circ$
диаметр выходной трубы $D_{\text{тр.}} = 200 \text{ мм.}$

Тогда

$$H_{\text{нижн.}} = \left(\frac{D_{\text{ср.}}}{2} - \frac{D_{\text{тр.}}}{2}\right) \cdot \text{tg } 53^\circ = \left(\frac{0,389}{2} - \frac{0,2}{2}\right) \cdot 1,327 = 0,1545 \text{ м,}$$

т. е.

$$H_{\text{нижн.}} = 154,5 \text{ мм.}$$

Толщина стенки контактного аппарата может быть вычислена по формуле:

$$\delta = \frac{P \cdot D \cdot \omega}{2k} + C,$$

где δ — толщина стенки, P — давление в атм., равное 7 атм.,
 D — внутренний диаметр в см, равный 20 см, ω — запас прочности,
 k — допустимое напряжение для сплава равное 3000 кг/см^2 , C — кон-
станта, равная 0,2.

Таким образом,

$$\delta = \frac{7 \cdot 20 \cdot 14}{2 \cdot 3000} + 0,2 = 0,526 \text{ см} \cong 6 \text{ мм.}$$

Тогда наружный диаметр

$$D_{\text{нар.}} = 0,2 + 2 \cdot 0,00526 = 0,2105 \text{ м.}$$

Аналогично находим для верхней части конвертора

$$\delta = 0,835 \text{ см} \cong 9 \text{ мм.}$$

Тогда суммарная высота конвертора:

$$H = H_{\text{верх.}} + H_{\text{нижн.}} = 371,5 \text{ мм.}$$

Тепловой баланс конвертора

Статьи расхода

1. Потеря тепла через аппара-
т в окружающее пространство.
2. Тепло, уносимое с газами.

Статьи прихода

1. Тепло, приносимое нагрет-
ыми газами.
2. Теплота реакции.

1. Потеря в окружающее пространство происходит лучеиспу-
сканием и теплопередачей.

Верхняя часть конвертора

Здесь мы имеем следующие процессы передачи тепла:

Q_1 — от раскаленной платиновой сетки лучеиспусканием к стенкам аппарата, при чем часть этого тепла Q_2 будет передаваться конвекцией газу; остальная часть Q_3 будет передаваться от стенки аппарата наружу как конвекцией, так и лучеиспусканием.

Уравнение теплообмена:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

а) Значение Q_1 найдем из общей формулы передачи тепла излучением

$$Q_1 = \beta cs(t_1 - t_2),$$

где

$$\beta = \frac{\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4}{t_1 - t_2},$$

где T_1 — абсолютная температура сетки, T_2 — абсолютная температура стенок, t_1 — температура в $^{\circ}\text{C}$ сетки, t_2 — температура в $^{\circ}\text{C}$ стенок.

Для определения величины β зададимся ориентировочной температурой стенки в 500°C .

Тогда

$$\beta = \frac{\left(\frac{1173}{100}\right)^4 - \left(\frac{773}{100}\right)^4}{900 - 500} = 38,41$$

Значение c находим из уравнения:

$$c = \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \varphi \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_4} \right)}$$

где $c_1 = 4,81$ — коэффициент лучеиспускания платины, $c_2 = 4,32$ — коэффициент лучеиспускания никкеля, $c_4 = 4,96$ — коэффициент лучеиспускания черного тела.

Значение φ найдем из уравнения:

$$\varphi = \frac{s_{\text{сетки}}}{F_{\text{верхн. ч. аппарата}}},$$

где поверхность сетки

$$s_c = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{0,389^2}{4} = 0,119 \text{ м}^2,$$

а поверхность излучения верхней части конвертора является поверхностью усеченной пирамиды

$$F_{\text{верх.}} = \frac{p_1 + p_2}{2} \cdot A,$$

где p_1 — периметр нижнего основания, p_2 — периметр верхнего основания, A — апофема (перпендикуляр, опущенный из центра на одну из сторон), при чем

$$A = \frac{a}{2} \operatorname{tg} 70^\circ - \frac{a_1}{2} \operatorname{tg} 70^\circ = \\ = \frac{0,348}{2} \cdot 2,747 - \frac{0,177}{2} \cdot 2,747 = 0,236 \text{ м.}$$

Отсюда

$$F_{\text{верх.}} = \frac{0,348 \cdot 4 + 0,177 \cdot 4}{2} \cdot 0,236 = 0,248 \text{ м}^2.$$

Берем запас 10%, учитывая флянцы, неровную поверхность и т. п.

$$F_{\text{верх.}} = 0,248 + \frac{0,248 \cdot 10}{100} = 0,273 \text{ м}^2.$$

Тогда

$$\varphi = \frac{s}{F_{\text{верх.}}} = \frac{0,119}{0,273} = 0,436.$$

Подставляя соответствующие значения, имеем:

$$c = \frac{1}{\frac{1}{4,81} + 0,436 \left(\frac{1}{4,32} - \frac{1}{4,96} \right)} = \\ = \frac{1}{0,2079 + 0,436 (0,2815 - 0,2018)} = \frac{1}{0,2208} = 4,53,$$

откуда

$$Q_1 = 38,41 \cdot 4,53 \cdot 0,119 (900 - t_k) = 20,05 (900 - t_k).$$

б) Количество тепла, отдаваемое стенками аппарата конвекцией газу:

$$Q_2 = \alpha_1 F k L (t_x - t)$$

где коэффициент теплопередачи к газу по Нуссельту

$$\alpha_1 = 22,5 \cdot L^{-0,05} d^{-0,16} (p w)^{0,70} \beta_T,$$

L — расстояние до среднего сечения, равное $\frac{H_{\text{верх.}}}{2} = \frac{217}{2} = 0,109 \text{ м}$

и скорость газа $w = \frac{v}{F}$.

Для расчета возьмем среднее сечение

$$F_{\text{ср.}} = \frac{a + a_1}{2} = \frac{0,348 + 0,177}{2} = 0,0692$$

Среднюю температуру газа в верхней части ориентировочно принимаем равной 230° .

Тогда

$$v_t = \frac{148 \cdot 22,5 \cdot 0,503}{273 \cdot 7 \cdot 3600} = 0,242 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

$$w_{\text{ср.}} = \frac{0,242}{0,0692} = 3,5 \text{ м/сек.}$$

и при средней абсолютной температуре $\frac{500 + 230}{2} + 273 = 638^\circ$ по таблицам (см. Гребер) $\beta_T = 0,104$.

Так как сечение уже не круглое, то для подстановки в формулу Нуссельта найдем эквивалентный диаметр:

$$D_{\text{экв.}} = d = \frac{4 \cdot F}{S}$$

$$D_{\text{экв.}} = \frac{4 \cdot 0,0692}{4(0,348 + 0,177)} = 0,225.$$

Подставив соответствующие значения в нашу формулу, получим:

$$\alpha_1 = 22,5 \cdot 0,114^{-0,05} \cdot 0,225^{-0,16} (7 \cdot 3,5)^{0,79} \cdot 0,104 =$$

$$= 22,5 \cdot 1 \cdot 115 \cdot 1,269 \cdot 12,52 \cdot 0,104 = 41 \text{ кал./м}^2\text{/час/}^\circ\text{Ц.}$$

Таким образом

$$Q_2 = 41 \cdot 0,273 (t_x - 230) = 1,17 t_x - 2580.$$

с) Тепло, передаваемое наружу излучением и конвекцией Q_3 , определится из формулы:

$$Q_3 = (\alpha_2 + \beta c') F (t_x - t_1),$$

где α_2 — коэффициент теплопередачи от наклонной стенки к неподвижному воздуху определится из соответствующей формулы:

$$\alpha_2 = 0,81 (1 - 0,17 \sin \beta) \cdot c \sqrt[4]{p^2 (t_1 - t_2)}.$$

Для средней температуры стенки и воздуха в $\frac{500^\circ + 30^\circ}{2} = 265^\circ$ находим:

$$c = 2,896 \text{ (Меркель)}$$

$$\sin \beta = \sin 70^\circ = 0,940,$$

$$\alpha_2 = 0,81 (1 - 0,17 \cdot 0,940) 2 \cdot 896 \sqrt[4]{500 - 30} =$$

$$= 0,81 \cdot 0,8400 \cdot 2,836 \sqrt[4]{470} = 1,99 \cdot 4,66 = 9,3 \text{ кал./м}^2\text{/час./}^\circ\text{Ц.}$$

Находим значение коэффициента β из уравнения:

$$\beta_T = \frac{\left(\frac{773}{100}\right)^4 - \left(\frac{303}{100}\right)^4}{500 - 30} = \frac{(7,73)^4 - (3,03)^4}{470} = 7,47$$

Так как поверхность контактного аппарата ничтожна по сравнению с поверхностью помещения, то можно считать ее равной нулю.

Тогда

$$\varphi = 0$$

и весь член

$$\varphi \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_1} \right) = 0.$$

В этом случае

$$c' = c_1 = 432$$

$$Q_3 = (9,3 + 7,47 \cdot 4,32) \cdot 0,273 (t_x - 30) = 11,5 (t_x - 30).$$

Значение температуры стенки t_x найдем из уравнения теплообмена:

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_2 + Q_3; \\ 20,05 \cdot (900 - t_x) &= 11,7 t_x - 2580 + 11,5 (t_x - 30); \\ 21070 &= 43 t_x; \\ t_x &= 487^\circ. \end{aligned}$$

Расхождение с принятой нами температурой приблизительно в 2% на расчете не отразится, поэтому принимаем расчетную температуру стенки в 487° .

Тогда потеря через верхнюю часть аппарата выразится:

$$Q_3 = 11,5 (487 - 30) = 5250 \text{ кал.}$$

Потеря тепла через нижнюю часть конвертора

При расчете потерь через нижнюю часть конвертора мы будем иметь следующие процессы:

- 1) передачу тепла от сетки к стенкам конвертора,
- 2) передачу тепла через стенку к окружающей нижней части конвертора воде,
- 3) передачу тепла от газа, имеющего значительно более высокую температуру, к стенкам — конвекцией.

Уравнение теплообмена:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3$$

1. Задаемся температурой стенки в 150° и газа в 850° .

Аналогично предыдущему

$$\begin{aligned} Q_1 &= \beta c' F (t_1 - t), \\ \beta &= \frac{\left(\frac{900 + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{150 + 273}{100}\right)^4}{900 - 150} = 25, \\ c' &= \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \varphi \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_3}\right)}. \end{aligned}$$

Поверхность излучения нижней части конвертора является поверхностью (усеченного) конуса, равная полусумме окружностей оснований, умноженной на образующую:

$$\begin{aligned} F_{\text{нижн.}} &= \frac{1}{2} (b + b_1) L = \frac{1}{2} (2\pi R + 2\pi r) L, \\ L &= \frac{0,389 - 0,2}{2} \cdot \cos 30^\circ = 0,082. \end{aligned}$$

Тогда поверхность излучения:

$$F_{\text{нижн.}} = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,389 + 2 \cdot 0,2) 0,082 = (0,389 + 2,2) \cdot 3,14 \cdot 0,012 = 0,0833 \text{ м}^2;$$

$$\varphi = \frac{F_{\text{верх.}}}{F_{\text{нижн.}}} = \frac{0,119}{0,0835} = 1,3;$$

$$c' = \frac{1}{\frac{1}{4,81} + 1,3 \left(\frac{1}{4,32} - \frac{1}{4,96} \right)} = 4,05;$$

$$Q_1 = 25 \cdot 4,05 \cdot 0,0833 (900 - t_x) = 10\,880 - 12,07 t_x;$$

$$2 \cdot Q_2 = \alpha_2 F_2 (t - t_x);$$

$$\alpha_2 = 22,5 L^{-0,05} \cdot d^{-0,16} \cdot (p w_{\text{ср.}})^{0,79} \cdot \beta_T;$$

$$L_{\text{ср}} = \frac{H_{\text{нижн.}}}{2};$$

$$d_{\text{ср}} = \frac{0,389 + 0,2}{2} = 0,295 \text{ м.}$$

Для определения скорости возьмем среднее сечение нижней части:

$$\frac{\pi d_{\text{ср.}}^2}{4} = 0,087$$

Действительный объем конвертированных газов:

$$v_i = \frac{151,7 \times 22,4 (350 + 273)}{273 \cdot 7 \cdot 3630} = 0,555 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Тогда средняя скорость:

$$w_{\text{ср.}} = \frac{0,555}{0,087} = 6,38 \text{ м/сек.}$$

При средней абсолютной температуре 823° по таблицам (см. Гребер) $\beta_T = 0,09$.

И, наконец:

$$\alpha_2 = 22,5 \cdot 0,0275^{-0,05} \cdot 0,295^{-0,16} (7 \cdot 6,38)^{0,79} \cdot 0,09,$$

откуда

$$\alpha_2 = 59,2 \text{ кал./м}^2/\text{час}/^\circ\text{Ц};$$

и

$$Q_2 = 59,20 \cdot 0,833 (850 - t_x) = 4180 - 4,93 t_x.$$

2. Передача тепла от стенки к окружающей воде определится из общей формулы:

$$Q = kF(t_1 - t_2).$$

(Берем уравнение плоской стенки, что упрощает расчет и в данном случае не вносит в него большой погрешности).

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda}}.$$

Для хромистой стали $\lambda = 45$ и $\delta = 5,25 \text{ мм.}$

Скорость воды при ориентировочном подсчете дает величину порядка 0,01 м, что дает возможность считать α_1 , для покоящейся воды

$$\alpha_1 = 245 \sqrt[3]{J(t_{\text{ст.}} - t_{\text{воды}})},$$

где J — обратный коэффициент вязкости равный $\frac{1}{\eta}$.

При средней температуре воды 40° по Рейвенсcroftу $\eta = 0,7$. Откуда

$$J_1 = \frac{1}{0,7} = 1,4,$$

$$\alpha_1 = 245 \sqrt[3]{1,4(150 - 40)} = 1311 \text{ кал./м}^2\text{/час/}^\circ\text{Ц.}$$

$$k = \frac{1}{\frac{1}{1311} + \frac{0,00526}{45}} = 1110,$$

$$Q_3 = 1110 \cdot 0,0833 (t_x - 40).$$

Так как

$$Q_1 + Q_2 = Q_3,$$

то

$$10880 - 12,97 t_x - 2180 - 4,93 = 92,5 - 3700;$$

$$t_x = 156^\circ.$$

Совпадение вполне удовлетворительное, поэтому остановимся на принятой нами t -ре в 150°. В этом случае потеря через нижнюю часть конвертора выразится:

$$Q_3 = 92,5 \cdot 150 - 3700 = 10180 \text{ кал.}$$

Таким образом потеря тепла через аппарат в окружающее пространство составит:

$$5250 + 10180 = 15430 \text{ кал.}$$

3. Унос тепла с уходящими газами:

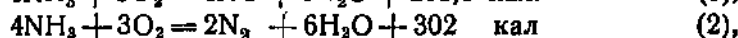
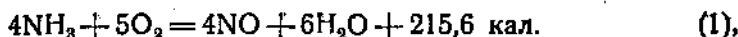
$$Q = ctm$$

где m — число молей газа, c — средняя молярная теплоемкость в интервале 0° — 900°.

Компо- ненты	c	m	Величина Q для отдельных компонентов
N_2	7,4	105,5	$Q_{N_2} = 7,4 \cdot 105,5 \cdot 900 = 704\,500$
O_2	7,4	9,8	$Q_{O_2} = 7,4 \cdot 9,8 \cdot 900 = 64\,500$
NO	7,5	14,2	$Q_{NO} = 7,5 \cdot 14,2 \cdot 900 = 96\,000$
H_2O	8,9	22,2	$Q_{H_2O} = 8,9 \cdot 22,2 \cdot 900 = 177\,800$
			Итого . . 1 042 800 кал.

Результатом происходящих в конверторе реакций является выделение тепла.

Так как



то количество выделившегося тепла будет:

по реакции (1) $\frac{215,6}{4} \cdot 14,2 \cdot 1000 = 765\,000 \text{ кал.},$

" " (2) $\frac{302}{4} \cdot 14,8 \cdot 0,04 \cdot 1000 = 44\,900 \text{ кал.}$

Итого 809 900 кал.

С газами, нагретыми до температуры t° , придет тепла:

$$Q = ctm,$$

c_p . . . $(0^\circ - 300^\circ)$, где m — число молей газа, t — температура входящего газа и c — средняя молярная теплоемкость газа.

N_2 . . . 7,12

O_2 . . . 7,12

NH_3 . . . 10,1

Расчет температуры подогрева можно произвести по формуле:

$$t_k = t_n + \frac{Q}{c_p},$$

где t_k — принятая оптимальная температура катализатора, t_n — начальная температура газа, Q — теплота реакции при комнатной т-ре, отнесенная к 1 кг-молю NH_3 , c_p — средняя молекулярная теплоемкость продуктов реакции, отнесенная к системе, полученной при сжигании 1 кг-моля аммиака.

При сжигании 1 кг-моля NH_3 образуется:

Компоненты	Моли	c_p ($0^\circ - 900^\circ$)
NO	0,959	7,5
O_2	0,662	7,4
N_2	7,12	7,4
H_2O	1,5	8,9

$$c_p = 7,5 \cdot 0,959 + 7,4 \cdot 0,662 + 7,4 \cdot 7,12 + 1,5 \cdot 8,9$$

$$c_p = 78,2$$

Q на 1 моль NH_3 с учетом тепловых потерь = 53 300.

Тогда

$$t_k = t_n + \frac{53\,300}{78,2}$$

температура подогрева $t_n = t_k - 680^\circ$.

Оптимальная температура контактирования принята нами равной 900° . Следовательно, $t_n = 900^\circ - 680^\circ = 220^\circ$.

Итак с газами придет тепла:

$$Q = Q_{\text{вод.}} + Q_{\text{NH}_3} = 7,12 \cdot 133,2 \cdot 220 + 10,1 \cdot 14,8 \cdot 220 = 241\,500 \text{ кал.}$$

Сводка по тепловому балансу конвертора

Приход	
С газами	241 500 кал.
В результате реакций	809 900 .

Итого . . . 1 051 400 кал.

Расход	
Тепловые потери через конвертор	15 430 кал.
С уходящими газами	1 042 800 .

Итого . . . 1 058 230 кал.

Расхождение составляет 0,6%, что является вполне допустимым, так как на общем расчете не отразится.

ОПТИМАЛЬНОЕ ВРЕМЯ СОПРИКОСНОВЕНИЯ И ЧИСЛО СЕТОК

Оптимальное время соприкосновения и число сеток нетрудно подсчитать, исходя из следующих соображений. Для всякой температуры характерно в процессе образования окиси азота оптимальное время соприкосновения. Но, в свою очередь, каждому промежутку времени соприкосновения соответствует определенная температура, при которой выход окислов азота достигает максимума. В данном случае мы имеем строгую зависимость и отклонение от оптимальных соотношений скорости и температуры ведет к снижению контактирования. Снижение выходов при отступлении от оптимума объясняется разложением аммиака до молекулярного азота. Это разложение имеет место как при уменьшении времени соприкосновения (проскакивание NH_3 и связанная с этим дефиксация), так и при увеличении его (диссоциация продуктов реакции).

Что касается методов расчета времени соприкосновения газа с катализатором, то различные авторы дают для расчета времени различные формулы.

Так, *Либинсон* дает чисто эмпирическую зависимость:

$$T = -282 \lg z$$

Применяя формулу *Либинсона* к нашим условиям, получим:

$$\lg z = \frac{(900 + 273)}{-282} = -4,17 = 5,83$$

$$z = 0,675 \cdot 10^{-4}$$

Практические же данные по *Дюпоку* дают:

$$z = 1,65 \cdot 10^{-4}$$

т. е. время соприкосновения в 2,5 раза большее.

Если мы захотим вычислить нужное количество сеток, пользуясь таким образом полученным по формуле *Либинсона* временем

соприкосновения

$$z = \frac{11 \pi d}{w_{\text{действ.}} \cdot 100},$$

то получим

$$w = \frac{\pi w_{\text{действ.}} \cdot 100}{1,1 \cdot d},$$

где m — число сеток, z — время соприкосновения, $w_{\text{действ.}}$ — действительная скорость, 1,1 — поправочный коэффициент на искривление пути прохождения газа через сетку вследствие плетений, d — диаметр нити.

Вычислим действительную скорость $w_{\text{действ.}}$.

Объем контактных газов при 900° и 7 атм.

$$w_{\text{действ.}} = 0,581 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Линейная скорость в месте контактирования без сетки:

$$w = \frac{0,581 \cdot 4}{\pi \cdot 0,389^2} = 5 \text{ м/сек.}$$

Свободное сечение на 1 см сетки:

$$1 - \sqrt{1600 \cdot 0,007} = 0,72$$

и на 1 см²

$$0,72^2 = 0,518.$$

Общее свободное сечение будет:

$$\frac{\pi D^2}{4} \cdot 0,518 = 0,0616 \text{ м}^2.$$

Тогда действительная скорость газа при прохождении через сетку

$$w_{\text{действ.}} = \frac{0,381}{0,0616} = 9,4 \text{ м/сек.}$$

И число сеток будет равно

$$m = \frac{0,675 \cdot 10^{-4} \cdot 9,4 \cdot 100}{1,1 \cdot 0,007} = 8 \text{ сеток,}$$

т. е., пользуясь формулой *Либинсона*, применительно к высоким давлениям получаем результаты, не отвечающие действительным данным работы конвертора *Дюпона*.

Это несоответствие зависит от того, что формулы, пригодные для нормального давления, не отражают изменений, вносимых применением повышенного давления и увеличением концентрации газа.

Попробуем воспользоваться для процесса окисления аммиака под давлением на платиновой сетке следующей формулой:¹

$$\lg z = \frac{E}{2,3 RT} + \lg \lg C_{\text{NH}_3} P + C,$$

¹ Метод этого расчета дан инж. Боресковым, преподавателем Одесского химико-технического Института (Ж. Приклад. Химии, 1932 г.).

в которой E принято равным 17,550 и $C = -7,01651$,
откуда

$$\lg z = \frac{3860}{T} + \lg \lg C_{\text{NH}_3} P - 7,01651,$$

где C_{NH_3} — концентрация аммиака и смеси, P — давление в системе,
 T — абсолютная температура.

Подставляя эти данные в уравнение, получим:

$$\lg z = \frac{3860}{1173} + \lg \lg 10,7 - 7,0165,$$

откуда

$$z = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$$

Это дает нам возможность вычислить необходимое количество
сеток по формуле:

$$z = \frac{5,46 dm \cdot SP \left(1 - 3,14 d^2 n \operatorname{arctg} \frac{1}{2d\sqrt{n}} \right) \cdot 10^{-4}}{VT}$$

где d — диаметр нити в см, S — поверхность сетки в см², P — давле-
ние в системе в атмосферах, n — число отверстий на 1 см², V — объем
газовой смеси, T — температура контакта и m — число сеток:

Выражая через $V_{\text{действ.}}$ действительный объем, равный $\frac{V \cdot 273 \cdot P}{T}$, и
подставляя значение $V_{\text{действ.}}$ в общую формулу, имеем:

$$t = \frac{5,46 dmS \left(1 - 3,14 d^2 n \operatorname{arctg} \frac{1}{2d\sqrt{n}} \right) 10^{-4}}{273 \cdot V} R$$

$$z = \frac{5,46 \cdot 0,007 \cdot 0,119 \cdot 10\,000 \left(1 - 3,14 \cdot 0,007^2 \cdot 1600 \operatorname{arctg} \frac{1}{2d\sqrt{n}} \right) 10^{-4}}{273 \cdot 0,581}$$

Так как по ранее вычисленному $z = 3,46 \cdot 10^{-4}$, то

$$3,46 \cdot 10^{-4} = \frac{45,5 m \left(1 - 3,14 \cdot 0,007^2 \cdot 1600 \operatorname{arctg} \frac{1}{2d\sqrt{n}} \right) 10^{-4}}{273 \cdot 0,581}$$

Вычислим величину $\operatorname{arctg} \frac{1}{2d\sqrt{n}}$, подставив соответственные зна-
чения d и n , т. е. вычислим:

$$\operatorname{arctg} \frac{1}{2 \cdot 0,007 \sqrt{1600}},$$

откуда

$$\operatorname{arctg} 1,800 = 61^\circ.$$

Переводя в радианы, имеем:

$$\frac{\pi \alpha}{180} = \frac{\pi \cdot 61}{180} = 1,065.$$

Таким образом

$$3,46 \cdot 10^{-4} = \frac{45,5 \cdot 0,738 \cdot 10^{-4}}{273 \cdot 0,781}$$

откуда

$$m = \frac{3,46 \cdot 10^{-4} \cdot 273 \cdot 0,581}{45,5 \cdot 0,738 \cdot 10^{-4}} = 14,6 \approx 15 \text{ сеток.}$$

Результат вполне согласуется с заводскими данными, почему и принимаем для нашей системы 15 сеток.

Определив число сеток, озаботимся предохранением образующейся окиси азота от распада. *Jellinek* показал, что NO разлагается с измеримой скоростью уже при 670° . При этом Pt, Pd, Ir и др. металлы каталитически ускоряют этот распад, который мы можем уменьшить ускорением вывода нитрозных газов из зоны реакции и возможно быстрым их охлаждением. Расчет необходимого для такого охлаждения холодильника нижней части конвертора может быть сделан на основании следующих соображений. Условия равновесия реакции:



был изучен *Нернстом*, *Габером* и *Бланком*. *Нернст* в пределах до 2000° дает для этой реакции следующее уравнение изохоры:

$$\lg K_c = \frac{4726}{T} + 0,5442,$$

где

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}$$

Вычисленные по этой формуле значения K приведены в следующей таблице:

$^\circ\text{C}$	500°	750°	1000°
$\lg K_c$	-5,58	-4,07	-3,17
K_c	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$6,83 \cdot 10^{-4}$

Из таблицы видно, что в температурном интервале $500 - 1000^\circ$ окись азота термодинамически исключительно неустойчива.

Если, тем не менее, образующаяся NO распадается лишь незначительно, то это объясняется медленностью реакции ее диссоциации по сравнению со скоростью образования. *Uchida* считает, что константа скорости диссоциации в условиях, применяемых для окисления аммиака, в 180 раз меньше константы скорости реакции окисления NH_3 в NO.

Вследствие этого и возможно, применяя быстрое охлаждение нитрозных газов тотчас после контакта и уменьшая время контактирования до предела необходимого для окисления аммиака, практически почти полностью исключить реакцию диссоциации окиси азота.

Поэтому для улучшения выходов необходимо охлаждение нижней части контактного аппарата.

Расчет водяного охлаждения конвертора

При расчете водяного охлаждения конвертора зададимся целью охладить газы на 100° , т. е. до 800°Ц .

При 900° общее теплосодержание нитрозных газов, как это нами было вычислено, равно 1 043 800 кал. (см. тепловой баланс).

При 800° теплосодержание газа $Q = \text{const}$.

Значение средней молярной теплоемкости c' в пределах от 0 до 800° для O_2 , N_2 и NO равно 7,35 и для H_2O равно 8,72.¹

Тогда

$$Q = Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{NO}} + Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} = 7,35 \cdot 800 (9,8 + 14,2 + 105,5) + 8,72 \cdot 800 \cdot 22,2 = 764\,460 + 154\,067 = 918\,527 \text{ кал.}$$

Таким образом, для охлаждения газов до 800° нужно отнять тепла:

$$1\,043\,800 - 918\,527 = 125\,273 \text{ кал.}$$

Для этого потребуется следующий расход воды:

$$G = \frac{Q}{t_2 - t_1},$$

где G — количество воды, потребное для отнятия кал. тепла в час, t_1 — начальная температура входящей воды, t_2 — температура выходящей воды.

Тогда, принимая $t_1 = 20^\circ$ и $t_2 = 60^\circ$, имеем:

$$G = \frac{125\,273}{60 - 20} = 3,132 \text{ м}^3/\text{час или } 3132 \text{ л/час.}$$

Длина холодильника определится из общей формулы:

$$Q = k \pi L \Delta t,$$

где k — общий коэффициент теплопередачи. Для его определения найдем предварительно значения частных коэффициентов α и α_1 в формуле, определяющей величину k :

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 D_1} + \frac{2,3}{2\lambda} \lg \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{\alpha_2 D_2}}.$$

Коэффициент теплопередачи α_1 от движущегося внутри трубы газа к стенке найдем, применив формулу Нуссельта:

$$\alpha_1 = 22,5 \cdot L^{-0,05} \cdot d^{-0,16} (p w)^{0,79} \beta_T.$$

Задаемся ориентировочно длиной холодильника = 1,54 м.

Тогда расстояние до среднего сечения:

$$L = \frac{1,54}{2} = 0,77 \text{ м} \quad \text{и} \quad d = 0,2, \quad p = 7,$$

$$\beta_T = 0,095 \quad (\text{для } T_{\text{ср}} = \frac{150^\circ + 800^\circ}{2} + 273^\circ = 748^\circ),$$

¹ Эпштейн. Азотная кислота.

w — скорость газа $= \frac{V_{TP}}{\pi d^2}$; средняя т-ра газа будет $\frac{800^\circ + 900^\circ}{2} = 850^\circ$.

Откуда

$$V_{TP} = \frac{151,7 \cdot 22,4 \cdot 1123}{273 \cdot 7 \cdot 3600} = 0,555 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

$$\text{и } w = \frac{0,555 \cdot 4}{\pi \cdot 0,22} = 35,29 \text{ м/сек.}$$

Теперь, имея все необходимые данные, можем определить α_1 .

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 22,5 \cdot 0,77^{-0,05} \cdot 0,2^{-0,16} (7 \cdot 35,29)^{0,79} \cdot 0,095 = \\ &= 22,5 \cdot 1,013 \cdot 1,08 \cdot 77,16 \cdot 0,095 = 181 \text{ кал./м}^2/\text{час/}^\circ\text{Ц.} \end{aligned}$$

Коэффициент теплопередачи от стенки к движущейся воде α_2 найдем путем следующих рассуждений.

$$\text{Скорость движущейся воды} = \frac{3,132}{3600 \cdot F}.$$

Данных для определения сечения потока воды у нас нет, но судя по величинам, входящим в ур-ние, мы имеем все основания допустить, что скорость будет порядка нескольких тысячных долей м/сек.

Пренебрегаем влиянием этого фактора на процесс теплопередачи и рассчитываем α_2 для случая теплопередачи от стенки к покоящейся воде:

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{J(t_{\text{ст.}} - t_{\text{возд.}})}$$

Тогда при $J = 1,4$ и $t_{\text{ст.}} = 150^\circ$ (см. расчет конвертора)

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{1,4(150 - 40)} = 1311 \text{ кал./м}^2/\text{час/}^\circ\text{Ц.}$$

Теперь можем определить величину k :

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 D_1} + \frac{2,3}{2\lambda} \lg \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{\alpha_2 D_2}} = \frac{1}{\frac{1}{181 \cdot 0,2} + \frac{2,3}{2,45} \lg \frac{0,2105}{0,2} + \frac{1}{1311 \cdot 0,2105}} = \\ &= 31,2 \text{ кал./м}^2/\text{час/}^\circ\text{Ц.} \end{aligned}$$

Средняя логарифмическая разность температур (случай противотока):

$$\Delta t = \frac{(900 - 60) - (800 - 30)}{2,3 \lg \frac{900 - 60}{800 - 30}} = 830^\circ$$

и, наконец, длина холодильника:

$$L = \frac{Q}{k\pi\Delta t} = \frac{125273}{31,2 \cdot \pi \cdot 830} = 1,54 \text{ м.}$$

Диаметр водяной рубашки определится из формулы:

$$w = \frac{G}{F \cdot 3600},$$

где w — скорость воды (возьмем по заводским данным, равной 0,014 м/сек.), G — расход воды, F — сечение, через которое проте-

кает вода, равное:

$$\frac{\pi (D_p^2 - D_{тр.}^2)}{4},$$

где D_p — диаметр рубашки, $D_{тр.}$ — диаметр трубопровода.

Тогда

$$(D_p^2 - D_{тр.}^2) = \frac{4G}{3600 \pi w};$$

$$D_p = \sqrt{\frac{4 \cdot 3,132}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,014} + 0,2105^2} = 0,352 \text{ м}$$

По предыдущему толщина стенки конвертора:

$$\delta_{ст.} = 6 \text{ мм.}$$

Для обеспечения однородности поступающей на контакт аммиачно-воздушной смеси монтируется специальный прибор — смеситель, который представляет в системе Дюпона, как это уже указывалось, никелевую трубу со стержнем внутри, на котором расположены полукруглые пластинки. Пластинки меняют направление струй газа, и тем самым способствуют перемешиванию. Смеситель устанавливаем; пользуясь практическими данными, так как метода его теоретического расчета нет.

Пластинки располагаем на протяжении 1,4 м в количестве 20 штук. Толщину пластинок берем в 5 мм. Тогда расстояние между пластинками будет 99 мм.

Берем общую длину газохода и смесителя 3 м, внутренний диаметр трубопровода 0,2 м, скорость газа в трубе $w = \frac{V_{тр}}{F}$, среднюю т-ру газовой смеси 220° (см. расчет т-ры подогрева).

Тогда

$$w = \frac{148 \cdot 22,4 (273 + 220) \cdot 4}{3600 \cdot 273 \cdot 7 \cdot \pi \cdot 0,2} = 7,57 \text{ м/сек.}$$

Вследствие наличия поперечных сегментов пластинок и искривления пути, скорость газа в смесителе увеличивается по ориентировочным подсчетам на 3,95 м, т. е. действительная скорость в смесителе будет:

$$3,95 + 7,58 = 11,53 \text{ м/сек.}$$

и средняя скорость:

$$\frac{11,5 + 7,5}{2} = 9,6 \text{ м/сек.}$$

Толщина трубы вычисляется по формуле для расчета паровых котлов.

По предыдущему $\delta = 0,526 \text{ мм.}$

Тогда

$$D_{нар.} = 0,210$$

Тепловые потери через смеситель могут быть вычислены по формуле:

$$Q = k\pi L (t_g - t_{ст.}),$$

где k — общий коэффициент теплопередачи от газа к стенке с 1 пог. метра, равный

$$k = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_1 D_1} + \frac{2,3}{2\lambda} \lg \frac{D_2}{D_1}}.$$

Задаемся ориентировочно температурой стенки в 196° .

Тогда

$$\beta_T = 0,124;$$

$$\alpha_1 = 22,5 \cdot 1,5^{-0,05} 0,2^{-0,16} (7 \cdot 9,6)^{0,79} \cdot 0,124,$$

где $1,5 = \frac{L}{2}$ — расстояние до среднего сечения, $0,2 = d$ — диаметр трубы, $7 = p$ — давление в смесителе, $9,6 = w$ — средняя скорость газа, $0,124 = \beta_T$ — температурный коэффициент.

Отсюда

$$\alpha_1 = 98,6 \text{ кал./м}^2\text{/час/}^\circ\text{Ц.}$$

Беря $\lambda_{\text{Ni}} = 50$, имеем:

$$k = \frac{\pi}{\frac{1}{98,6 \cdot 0,2} + \frac{2,3}{2 \cdot 50} \lg \frac{0,210}{0,2}} = 61,3 \text{ кал./м}^2\text{/час/}^\circ\text{Ц.}$$

Количество тепла, передающегося от газа к стенке:

$$Q_1 = 61,3 \cdot 3 (220 - t_x) = 40450 - 183,9 t_x.$$

Рассчитаем тепло Q_2 , передающееся от стенки наружу; оно должно равняться Q_1 . Пользуясь этим равенством мы сможем определить температуру стенки t_x .

Теплопередача через стенку происходит излучением и конвекцией.

Таким образом

$$Q_2 = (\beta c' + \alpha_g) F (t_x - t_r);$$

$$\beta = \frac{\left(\frac{196 + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{30 + 273}{100}\right)^4}{196 - 30} = 2,41.$$

Для определения α_g применим формулу для случая теплопередачи от стенки к неподвижному воздуху:

$$\alpha_g = 0,64 c \sqrt[4]{P^2 (t_{\text{ст.}} - t_{\text{возд.}})},$$

где $c = 3,22$ для средней температуры стенки и воздуха в 113° (Меркель),
откуда

$$\alpha_g = 0,64 \cdot 3,22 \sqrt[4]{1 (196 - 30)} = 7,34 \text{ и}$$

$$c' = \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \varphi \left(\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_4} \right)},$$

при чем $c_{\text{Ni}} = 4$.

Так как поверхность смесителя по сравнению с поверхностью помещения ничтожна, то

$$\varphi = \frac{F_2}{F_1} = 0$$

и, таким образом:

$$c' = c_1 = 4.$$

Поверхность смесителя

$$F = \pi \cdot 0,210 \cdot 3 = 1,997 \text{ м}^2$$

и, наконец,

$$Q_2 = (2,41 \cdot 4 + 7,34) \cdot 1,977 \cdot (t_x - 30) = 33,4 t_x - 1002,$$

и так как

$$Q_1 = Q_2,$$

то

$$40450 - 183,9 t_x = 33,4 t_x - 1002,$$

откуда

$$t_x = 191^\circ.$$

Совпадение вполне удовлетворительное.

Тогда потеря тепла через трубопровод:

$$Q = 40\,450 - 183,9 \cdot 191 = 5350 \text{ кал.}$$

Для протекания реакции необходим по выше рассчитанному подогрев поступающего в конвертор газа до 220° . Этот подогрев может быть осуществлен или до конвертора за счет тепла отходящих нитрозных газов, или электрическим нагревом платиновой сетки.

Нагрев электричеством сетки влечет за собой кроме расхода электроэнергии и быстрого разрушения платиновой сетки, необходимость уменьшения скорости газового потока, что связано с понижением производительности катализатора и снижением выходов.

Поэтому мы остановимся на первом способе подогрева газа, при котором хотя и возможна дефисация NH_3 в нагретых газах на пути к конвертору, но недостаток этот устраним.

Во избежание преждевременного распада аммиака смеситель и все части газопровода до конвертора так же, как и верхняя часть конвертора, делаются из чистого никкеля, являющегося „антикатализатором“.

Нагрев газа производим не выше вычисленной температуры в 220° .

Регулировку производим при помощи байпаса.

Для того, чтобы рассчитать теплообменник примем за основу следующие расчетные данные.

Пусть начальная температура воздуха 20° и температура входящих в теплообменник газов 800° .

Примем следующий состав нитрозных газов:

Компоненты	Моли	%
NO	14,2	9,4
O ₂	9,8	6,45
N ₂	105,5	69,7
H ₂ O	22,2	14,7
Итого		151,7 молей

Давление берем 7 атм. Диаметр труб выбираем 40/32 мм. Тогда расстояние между центром 0,05 м (Гаусбранд).

На подогрев даем 80% общего количества воздуха, т. е.

$$133,2 \cdot 0,8 = 106,55 \text{ молей.}$$

Для определения температуры выходящего из теплообменника воздуха примем во внимание, что воздух должен получить запас тепла, необходимый для образования т-ры смеси в 220°.

Следовательно, воздух должен получить:

1) некоторое количество тепла A_1 для собственного нагрева до 220° и

2) количество тепла A_2 для нагрева аммиака до 220°, с учетом тепловых потерь через теплообменник (потери тепла от теплообменника до конвертора были учтены при расчете т-ры подогрева).

Если A — общее количество тепла, которое нужно сообщить воздуху, то

$$A = A_1 + A_2,$$

$$A_1 = mc(t_2 - t_1),$$

где c — теплоемкость воздуха в пределах данных температур, равная 7,1, m — количество воздуха в молях, равное 133,2 молей,

$$A_1 = 133,2 \cdot 7,1 (220 - 20) = 190\,010 \text{ кал.}$$

Аммиак поступает в смеситель с т-рой в 15° в количестве 14,8 молей. Так как теплоемкость аммиака в интервале 0° — 250° равна 10,1, то:

$$A_2 = 14,8 \cdot 10,1 (220 - 15) = 30\,643 \text{ кал.}$$

Подсчет тепловых потерь по общим формулам теплоизлучения и конвекции дает для теплообменника величину

$$A_3 = 34\,000 \text{ кал.}$$

Итого воздуху нужно сообщить тепла:

$$\begin{array}{r} A_1 = 190\,010 \\ A_2 = 30\,643 \\ A_3 = 34\,000 \\ \hline A = 254\,653 \text{ кал.} \end{array}$$

Подставляя, имеем:

$$t_2 - t_1 = \frac{A}{mc} = \frac{254\,653}{106,56 \cdot 7,1} = 336^\circ,$$

откуда t -ра выходящего из теплообменника воздуха:

$$336^\circ + 20^\circ = 356^\circ.$$

Температура выходящих из теплообменника нитрозных газов определяется уравнением теплообмена:

$$Q_1 = Q_2,$$

т. е.

$$G_a \cdot c_a (t_2' - t_1') = G_r \cdot c_r (t_1'' - t_2''),$$

где G_a — масса воздуха в молях, c_a — средняя молярная теплоемкость воздуха, t_2' и t_1' — начальная и конечная температура воздуха, G_r — масса нитрозных газов в молях, c_r — средняя молярная теплоемкость газа, t_1'' и t_2'' — начальная и конечная температура газа.

$$Q_a \cdot c_a (t_2' - t_1') = A = 254\,653 \text{ кал.} = Q_1.$$

Средняя молярная теплоемкость газов в интервале $0^\circ - 650^\circ$ будет

$$c_a = \frac{7,27 \cdot 105,5 + 7,28 \cdot 9,8 + 7,31 \cdot 11,2 + 8,65 \cdot 22,2}{151,7},$$

откуда

$$c_a = 7,4.$$

Подставив, получим:

$$Q_2 = 151,7 \cdot 7,4 (800 - t_x) = 897\,264 - 1121,5 t_x,$$

$$t_x = \frac{897\,264 - 254\,653}{1121,5}$$

$$t_x = 572^\circ.$$

Диаметр теплообменника находим из зависимости:

$$F = \frac{\pi D^2}{4} = 1,1 a^2 n \sin 60^\circ,$$

где a — расстояние между центрами труб, равное $0,05 \text{ м}$, n — число труб, которое принимаем равным 55 , $\sin 60^\circ = 0,866$.

Отсюда диаметр:

$$D = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 0,05^2 \cdot 55 \cdot 0,866 \cdot 4}{3,14}} = 0,408 \text{ м}$$

и сечение теплообменника:

$$F = \frac{\pi \cdot 0,408^2}{4} = 0,130 \text{ м}^2$$

Сечение междутрубного пространства:

$$F_1 = 0,130 - \frac{\pi \cdot 0,040^2}{4} \cdot 55 = 0,0609 \text{ м}^2$$

и скорость воздуха в междутрубном пространстве при средней т-ре воздуха в 188° :

$$w = \frac{106,56 \cdot 22,4 \cdot 461,1}{273 \cdot 7 \cdot 3600 \cdot 0,0609} = 2,63 \text{ м/сек.}$$

Частный коэффициент теплопередачи от стенки к воздуху рассчитаем по формуле:

$$\alpha = 2 + 5\sqrt{wr} = 2 + 5\sqrt{2,63 \cdot 7} \quad (\text{Гаусбранд, Фокин, Тагеев}),$$

откуда

$$\alpha_1 = 23,5.$$

Коэффициент теплопередачи от газа к стенке найдем по Нуссельту, приняв предварительно температуру стенки, равной 580° . Тогда по Греберу:

$$\beta_T = 0,087.$$

Скорость газа при средней т-ре $959,9^{\circ}$ абс. и $p = 7$ атм.

$$w = \frac{151,7 \cdot 22,4 \cdot 959,4}{273 \cdot 7 \cdot 3600 \cdot \pi \cdot 55 \cdot 0,032^2} = 10,94 \text{ м/сек.}$$

Предварительно зададимся ориентировочно длиной теплообменника, равной 4 м.

Тогда расстояние до среднего сечения:

$$\frac{L}{2} = 2,$$

$$d = 0,032,$$

$$\alpha_2 = 22,5 \cdot 2^{-0,05} \cdot 0,032^{-0,16} (10,94 \cdot 7)^{0,79} \cdot 0,087 = 22,5 \cdot 0,9659 \cdot 1,74 \cdot 30,79 \cdot 0,987 = 101 \text{ кал./м}^2/\text{час}/^{\circ}\text{Ц.}$$

Теперь, приняв $\lambda_{ст.} = 40$ имеем все данные для определения общего коэффициента теплопередачи:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 D_1} + \frac{2,3 \lg \frac{D_2}{D_1}}{2\lambda} + \frac{1}{\alpha_2 D_2}} = \frac{1}{\frac{1}{23,5 \cdot 0,04} + \frac{2,3}{2 \cdot 40} \lg \frac{0,032}{0,04} + \frac{1}{101 \cdot 0,032}} = 0,729.$$

Проверим принятую нами ориентировочно температуру стенки:

$$t_{ст.} = t_g + \frac{k \Delta t}{\alpha_1 D_1}$$

Средняя логарифмическая разность температур:

$$\Delta t = \frac{(572 - 20) - (800 - 356)}{2,3 \lg \frac{572 - 20}{800 - 356}} = 491,5^{\circ},$$

$$t_{ст.} = 188 + \frac{0,729 \cdot 491,5}{23,5 \cdot 0,04} = 570^{\circ}.$$

Расхождение с принятой нами температурой $\approx 1,5\%$ и поэтому принимаем $k = 0,729$.

Длина теплообменника l вычисляется из следующей формулы:

$$Q = k \pi n l \Delta t,$$

где Q — количество тепла полученное воздухом (с учетом потерь),
 k — общий коэффициент теплопередачи, n — число труб, Δt —
 средняя логарифмическая разность температур газа и воздуха и

$$l = \frac{254\,653}{0,729 \cdot \pi \cdot 55 \cdot 491,3} = 4,1 \text{ м.}$$

Т. е. полученные нами размеры теплообменника будут следующими:

$$D = 0,4 \text{ м}$$

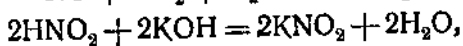
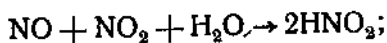
$$l = 4,1 \text{ м}$$

$$n = 55 \text{ шт.}$$

ВОЗМОЖНЫЕ СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ОКИСЛОВ АЗОТА

Получающиеся при контактном окислении аммиака окислы азота можно утилизировать различными способами.

Прежде всего, они могут быть непосредственно использованы в камерном и башенном способе получения серной кислоты. Далее, возможно поглощение их с помощью щелочей, при чем в реакцию в данном случае вступает эквимолекулярная смесь $\text{NO} + \text{NO}_2$ и реакция протекает по уравнениям:



т. е. в результате поглощения мы получаем нитрит. Однако, производство солей азотистой кислоты ограничено сравнительно небольшим спросом на них.

Делаются также попытки непосредственного использования нитрозных газов для нитрации органических веществ.

В целях использования окислов азота нередко применяется также и поглощение их серной кислотой с образованием нитрозы, но, несмотря на полноту и скорость поглощения окислов азота, практическое применение нитрозы (кроме производства серной кислоты камерным и башенным способом) не нашло себе широкого применения как по причинам технологического, так и экономического характера.

Наибольшее промышленное значение имеет до сих пор превращение окислов азота в азотную кислоту.

Первое непосредственное применение установок для сжигания аммиака в сернокислотном производстве было использовано в Германии, почти сразу после появления аппаратов *Франка-Каро* в конце 1915 г., когда произведенная военным ведомством реквизиция всей селитры в стране поставила камерную и башенную сернокислотную промышленность под угрозу вынужденной остановки производства.

Однако, новые контактные аппараты для окисления аммиака дали возможность найти хороший выход из создавшегося положения, и с помощью ряда приспособлений была создана система

питания свинцовых башен и камер окислами азота, при чем такие системы работали вполне удовлетворительно.

На помещаемом здесь рисунке (58) показано расположение аппаратуры для питания свинцовых камер окислами азота, получающимися при окислении аммиака в аппаратах *Франка-Каро*.

Установка состоит из трубопровода для сжатого воздуха *a* подведенного к резервуару *b* для концентрированного 25%-ного аммиака, из которого аммиачная вода поступает в сборник *c* и из последнего подается в ректификационную колонку.

Подача регулируется специальным вентилем *d*. Из ректификационной колонки *e* выделившийся аммиак проходит через водоотделители *g* и поступает в газгольдер *l*, из которого он уже равномерным током поступает в контактный аппарат системы *Франка-Каро*, при чем в каждой такой установке имеется два контактных

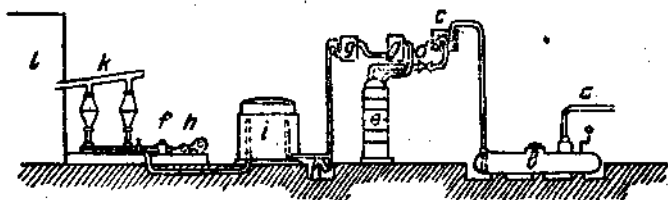


Рис. 58.

аппарата — рабочий и запасной. Подача воздуха происходит с помощью вентилятора *h*, имеющего специально оборудованный регулятор давления *f*.

Нитрозные газы по гончарной трубе *k* поступают в камеру *l*.

Первоначально, чтобы обеспечить, как это казалось, наилучшее перемешивание окислов азота с печными газами, нитрозные газы вводили в соединительную трубу между башней Гловера и камерой. При этом контактные аппараты устанавливали непосредственно перед стенкою камеры. Однако, несмотря на все принятые меры, нельзя было избежать образования в течение определенного промежутка времени некоторого количества азотной кислоты конденсировавшейся в соединительной трубе, длина которой обычно достигает 8—9 м. Эта сконденсировавшаяся кислота вызывает разедание трубы и нарушение правильности работы. Поэтому пришлось уменьшить путь от контактного аппарата до камеры и выпускать окислы азота прямо в камеру через специальное отверстие в свинцовой стенке. Ввод нитрозных газов в камеру производят через гончарную трубу, в которую в свою очередь входят отводящие трубы из конверторов. Гончарная труба имеет наклон в сторону камеры и входит в середину ее на 25 см, так что конденсаты, которые могут образоваться, попадают в камеру не соприкасаясь со свинцовыми стенками и, таким образом, предотвращается разедание азотной кислотой свинца.

Каких-нибудь отклонений от правильного хода работы, а также и увеличения расхода окислов азота вследствие такого устройства питания камерных и башенных систем сернокислотных установок нитрозными газами не было замечено ни на одном из сернокислотных заводов, применявших аппараты *Франка-Каро*.

Что касается производительности такой установки, то один конвертор системы *Франка-Каро-Бамага* полностью может обслужить систему свинцовых камер с производительностью в 1000 т серной кислоты в 60° Вё. Обычно для каждой системы устраивают два контактных аппарата: один — рабочий, а другой — резервный.

В первое время случалось, что при нарушении правильности поступления газов в камеры, камерные газы проникали внутрь гончарной трубы, попадая оттуда в контактный аппарат, где, соприкасаясь с платиновой сеткой, вызывали потерю ею активности и ее огул. После каждого такого проникновения камерных газов, нужно выключать и разбирать контактный аппарат, а сетку тщательно промывать, после чего активность сетки полностью восстанавливается лишь через несколько дней.

Чтобы избежать таких перебоев, устраивается специальный клапан, препятствующий попаданию камерных газов в конвертор.

Для питания контактного аппарата аммиачно-воздушной смесью источником аммиачного газа может служить аммиачная вода, но работа значительно упрощается, если пользоваться уже очищенным 25%-ным водным аммиаком. При таких условиях аппаратура для получения аммиачного газа состоит лишь из ректификационной колонки, водоотделителей, газгольдера для аммиачного газа и конверторов. Вся довольно сложная аппаратура для очистки газа в этих условиях отпадает; отчасти также устраняются причины засорения колонки, которое неизбежно связано с известковым способом.

Подача концентрированного аммиачного раствора в дистилляционную колонку производится следующим образом.

Несколько ниже уровня пола устраивают запасный резервуар для аммиачной воды. Из резервуара, по мере надобности, аммиачную воду переводят в небольшой сборник, расположенный на высоте 10 м от земли и соединенный подающей трубой с колонкой.

Высоты в 10 м ($\cong 1$ атм.) вполне достаточно, чтобы при существующем в колонке дополнительном против нормального давления в 0,3 атм. обеспечить равномерное поступление аммиачной воды в колонку. Для того, чтобы уменьшить испарение аммиака из верхнего сборника, сверх аммиачной воды наливают слой тяжелых погонов минеральных масел. Чтобы избежать засоса масла внутрь выходной трубы, последнюю загибают вниз двойным коленом, а горизонтально идущее колено снабжают открытой сверху предохранительной трубой. Таким образом, вытекание жидкости может происходить лишь до уровня нижнего края горизонтального колена. Точное регулирование подачи аммиачной жидкости производится при помощи вентиля, смонтированного на соединительной трубе.

При пользовании чистой аммиачной водой аппараты работают почти автоматически. Лишь время от времени нужно регулировать поступление аммиачной воды в колонку в зависимости от наполнения газгольдера. Поэтому обслуживание установки для получения окислов азота не требует специального персонала и обычно поручается персоналу, обслуживающему камеры.

Кроме того, следует указать, что фирмой Anhaltische Aktien-Gesellschaft, Berlin, которой принадлежит право эксплуатации аппаратов *Франка-Каро*, сконструирован специальный вентиль, автоматически регулирующий подачу аммиачной воды в колонку и делающий действие всей аппаратуры совершенно автоматическим. Вентиль работает с помощью передачи от поплавка-показателя viscosity аммиачной жидкости в сборнике.

Однако, несмотря на большую чистоту концентрированной аммиачной воды, обыкновенно все же наблюдается постепенное забивание трубопроводов окисью железа. Поэтому, во избежание каких-либо затруднений и перебоев в камерном или башенном процессе, нужно иметь запасную колонку на случай чистки или ремонта рабочей колонки. Запасная колонка должна пропускать 5 м³ аммиачной воды в сутки и при содержании в ней 2,5% NH_3 подавать на контактный аппарат 125 кг, а при содержании 2,5% NH_3 — 1250 кг в сутки. При такой производительности колонка при соответствующих диаметрах трубопроводов обеспечивает питание аммиачным газом аппаратов нескольких систем свинцовых камер.

Для того, чтобы в случае временных повреждений или чистки контактных аппаратов можно было бы без нарушений и без перебоев проводить камерный процесс, между контактными аппаратами и камерными системами или башнями устанавливают холодильники и небольшие поллотительные башенки. Последние дают возможность получать конденсат крепостью в 25° Bé. В случае затруднений в нормальном ходе процесса получения нитрозных газов или при выходе из строя контактных аппаратов, этот конденсат является резервом азотной кислоты, позволяющим спокойно осуществить нужный ремонт или устранить те или иные неполадки в работе установки.

Установка для производства окислов азота при камерных и башенных системах производства серной кислоты нашла себе широкое применение в Америке и в Западной Европе.

У нас в Союзе такие установки начинают вводиться, при чем вся нужная для них аппаратура целиком может быть изготовлена в Союзе и не требует никакого импорта.

Устройство установок для снабжения сернокислотных систем окислами азота дает заводу большие преимущества и экономически выгодно, что не трудно понять, если принять во внимание дороговизну азотной кислоты, перебои в снабжении, трудности хранения, бой стеклянной тары и пр.

Это следует из того, что в то время, как процесс требует окислов азота, в него вводят азотную кислоту, которая должна

быть предварительно разложена в башне Гловера. Благодаря разобщенности первичного получения окислов азота и серно-кислотного процесса, необходимый продукт проходит целый ряд дорогих и по существу для процесса совершенно ненужных операций, как-то: абсорбцию окислов азота, разливку в дорогую и хрупкую тару азотной кислоты, содержащей до 50% воды, перевозку такой разбавленной кислоты с завода-производителя на завод-потребитель, хранение ее и, наконец, расщепление азотной кислоты на нужные для осуществления процесса окислы. Совершенно естественным выходом из этих затруднений является объединение получения нитрозных газов с самим сернокислотным процессом, тем более что по существу такое объединение с успехом применялось на многих заводах Германии уже во время империалистической войны.

Объединение получения нитрозных газов с сернокислотным производством связано прежде всего со снабжением сернокислотных заводов аммиаком вместо азотной кислоты. Замена азотной кислоты аммиаком сокращает вес перевозимых продуктов приблизительно в 8 раз при питании установок жидким аммиаком и в $1\frac{1}{2}$ раза при снабжении аммиачной водой. Само собой разумеется, снабжение жидким аммиаком является наиболее благоприятным, в особенности при перевозках в цистернах. Это уже практикуется и в нашем Союзе на одном из Казанских заводов, куда аммиак поступает в цистернах емкостью до 12—15 т. Но и доставка аммиака в баллонах, несмотря на чудовищно неблагоприятное соотношение между весом аммиака и весом тары, все же является выгодной так как отпадает целый ряд ненужных расходов, вызываемых питанием систем азотной кислотой.

Таким образом, установки для непосредственного снабжения сернокислотных систем аммиаком представляют большой практический интерес. Поэтому является совершенно необходимым привести хотя бы ориентировочный расчет такой установки.

В качестве примера для расчета возьмем завод, имеющий камерную и башенную системы, расположенные друг от друга на расстоянии 100 м. Схема установки рисуется следующим образом: исходным сырьем для получения окислов азота является жидкий аммиак, поступающий на завод из расположенных на небольшом расстоянии заводов синтетического аммиака.

Пользование жидким аммиаком, а не аммиачной водой избавляет от усложнения установки специальным дистилляционным от-

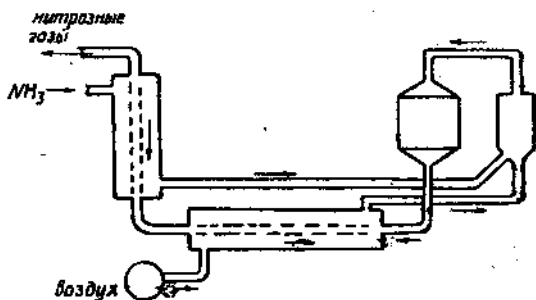


Рис. 59 Установка в Балтиморе.

делением, включающим в себя целый ряд аппаратов (дистилляционную колонну, очистительную установку, скрубберы, фильтры и т. д.) и требующих, кроме того, вспомогательного сырья в виде негашеной извести и большого количества пара. Такие дистилляционные

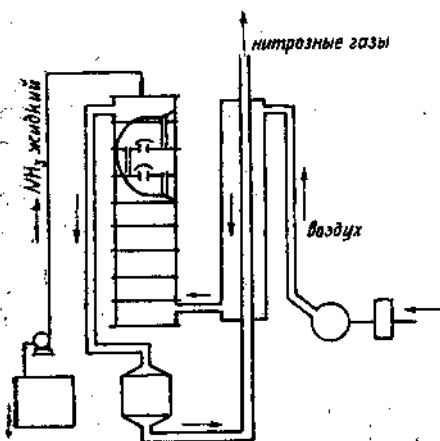


Рис. 60. Установка Хемико.

отделения связаны с большим количеством отходов (например, известкового шлама, вызывающего отравление подпочвенных вод). Компактность и простота установки при питании ее жидким аммиаком заставляет решительно остановиться на этом способе производства. Прилагаемые схемы получения окислов азота в Балтиморе (рис. 59), Хемико (рис. 60) и на одном из Германских заводов (рис. 61) дают достаточное и не требующее дополнительных объяснений представление о такого рода установках.

Однако, возможны и иные схемы снабжения камер и ба-

шен окислами азота. Для расчета окислительной установки остановимся на одной из таких схем (рис. 62). Жидкий аммиак перекачивается в железные резервуары (хранилище 1) из цистерн. Для получения аммиачного газа устанавливается периодически работающий испаритель (2), в который жидкий аммиак поступает при помощи компрессора (3) из хранилища. Аммиачный газ направляется в газгольдер (4), устанавливаемый в целях равномерной непрерывной подачи аммиачного газа. Воздух и аммиак поступают через вентиляторы, смонтированные на одном валу (6), при чем один вентилятор засасывает из газгольдера аммиачный газ, проходящий через фильтр (5), другой засасывает воздух, проходящий через фильтр (7). Затем аммиачно-воздушная смесь поступает через общий газопровод на два контактных аппарата, один из которых установлен у башни Гловера камерной системы, а другой у башенной системы. В оба контактных аппарата воздушно-аммиачная смесь поступает через фильтр (10).

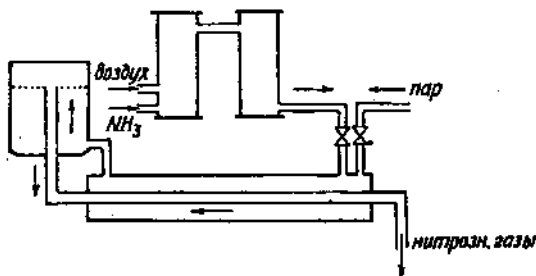


Рис. 61. Схема установки на одном из немецких заводов.

Газы из контактных аппаратов направляются непосредственно в башни Гловера. Установка контактных аппаратов у башен Гловера является более целесообразной, чем монтаж их возле аммиачного отделения, так как последний вариант неизбежно связан с длинным газоходом, в котором происходит накопление конденсата азотной кислоты и его разведение. По этим же причинам исключается установка одного контактного аппарата общей производительности на две системы, что, кроме указанных недостатков, в случае остановки или порчи конвертора вызовет нарушение работы обеих сернокислотных систем — камерной и башенной. На случай выхода из строя одного из контактных аппаратов или

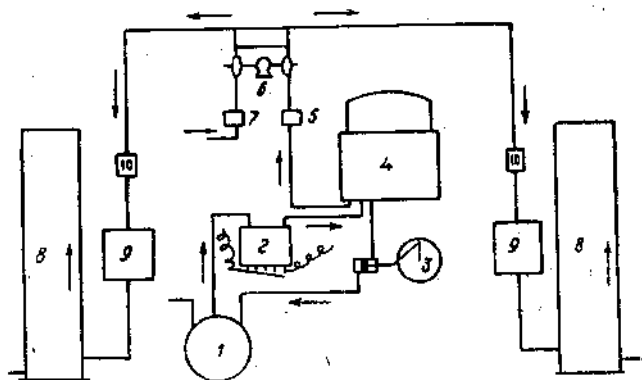


Рис. 62.

неисправности испарительного отделения должен быть предусмотрен суточный запас 2%-ной нитрозы в количестве 200 т.

Исходя из приведенных схем, мы можем установку разбить на две секции:

1. Аммиачное испарительное отделение, состоящее из:

- а) двух хранилищ жидкого аммиака,
- б) одного компрессора для подачи аммиака в испаритель,
- в) одного испарителя,
- г) одного газгольдера и одного фильтра.

2. Контактное отделение, состоящее из:

- а) аммиачно-воздушного вентилятора,
- б) трех фильтров для воздуха, аммиака и воздушно-аммиачной смеси,
- в) двух контактных аппаратов.

Расчет всей аппаратуры несложен, и согласно приведенной схеме сводится к следующему.

Размер хранилищ жидкого аммиака для бесперебойной работы установки определяется месячным запасом. Исходя из потребности

завода в 2 т HNO_3 в сутки при 91% выхода, запас аммиака составит:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 30}{63 \cdot 0,91} = 18 \text{ т } \text{NH}_3 \text{ (100\%)}$$

Во избежание перебоев ставятся два хранилища, емкостью каждый $\frac{\pi}{2\gamma} = \frac{18}{0,634 \cdot 2} = 14,1 \cong 15 \text{ м}^3$. Размеры железных хранилищ цилиндрической формы, при принятой длине в 5000 мм дают величину диаметра = 19,0 мм при 17,5 мм толщины стенки, рассчитанной для давления в 12 атм.

Для испарения жидкого аммиака и нагрева до 20° необходимо 1 кг жидкого аммиака сообщить тепла:

$$291,91 + 55,96 = 347,85 \text{ кал.},$$

где первая величина — теплота испарения, а вторая — теплота, затрачиваемая на нагрев аммиака до 20°.

Производительность испарителя должна составить 27 кг NH_3 в 1 час и, следовательно, необходимо затратить тепла:

$$27 \times 347,85 = 9300 \text{ кал. в час.}$$

Испаритель аммиака делается из железа, с цилиндрическим вертикальным корпусом, с двумя крышками, из которых нижняя соединена с электрическим нагревательным устройством для испарения аммиака. Отсутствие пара на заводе, где проектируется установка, вызывает необходимость введения в целях упрощения испарение электрическим нагревом. Испаритель должен быть снабжен необходимой арматурой, питательным краном, спускным краном, манометром, термометром, уравнильным стеклом. Поверхность нагрева испарителя определяется по формуле:

$$H = \frac{Q}{t_{\text{ср}} K},$$

где $t_{\text{ср}}$ — средняя температура между спиралью электрического подогревателя и аммиаком равная $\frac{300^\circ + (-30^\circ)}{2} = 135^\circ$ и K — коэффициент теплопередачи для аммиака равный 2300 кал. на 1 м².

Тогда:

$$H = \frac{9300}{2300 \cdot 135} = 0,03 \text{ м}^2.$$

Увеличивая эту цифру для наших условий вдвое, получим $H = 0,06 \text{ м}^2$. Исходя из часовой производительности в 27 кг и удельного веса жидкого аммиака 0,634, получаем объем испарителя равный $27 : 0,634 = 42,5 \text{ л}$ на газовое пространство ($127 \text{ л} \cong 0,127 \text{ м}^3$).

При отношении $\frac{d}{l} = 1$ получим:

$$\begin{aligned} d &= 0,400 \text{ м,} \\ l &= 0,400 \text{ м.} \end{aligned}$$

Расход энергии на испарение составит:

$$\frac{8300}{860} = 10,8 \text{ kWh.}$$

Компрессор потребной мощности подбирается по каталогу, но с производительностью, увеличенной в 6—8 раз, вследствие периодичности его работы наполнения испарителя, при чем нужно учитывать, что компрессор засасывает газообразный аммиак из газгольдера и сжатым газом вытесняет жидкий аммиак из хранилища в испаритель. Газгольдер рассчитывается на двухчасовой запас и размеры его в таком случае составят: высота колокола 4 м, диаметр колокола 5,38 м, стрелка сферической крышки 0,7 м, диаметр наружного кожуха 5,58 м, толщина листового железа 5 мм.

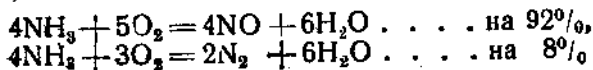
Воздушный фильтр берем обычного устройства, наполненный смоченными маслом кольцами Рашига, при чем высота фильтра равна 1 м, цилиндрическое сечение равно 0,25 м², мощность мотора для вентиляторов по расчету составляет 0,5 лошадиных сил, расстояние от вентилятора до контактных аппаратов 50 м, диаметр газохода до разветвления 0,140 м, а после разветвления 0,100 м.

Основной задачей подбора конвертора является проведение процесса без подогрева и без резких температурных колебаний. Этому лучше всего отвечают аппараты типа Парсонса, с вертикальной сеткой и внутренней футеровкой, служащей аккумулятором тепла и создающей равномерное обогревание платиновых сеток, применяемых как катализатор.

В целях работы с более повышенными выходами необходимо работать при повышенной температуре. Повышение же температуры легче всего достигается повышением содержания аммиака до 10,5—11%, что не вызывает никаких осложнений в аппаратуре и должно обеспечить выходы в 92%. Недостаток кислорода, необходимый для окисления в NO, не должен смущать, вследствие отсутствия адсорбционной установки и соединения нитрозных газов с печными, обеспечивающими вполне достаточное количество кислорода для всего процесса. Производительность контактного аппарата для каждой системы составит 1 м HNO₃ (моногидрата). Расход аммиака в сутки будет равен $\frac{17 \cdot 1000}{63 \cdot 0,92} = 295 \text{ кг}$ или 17,35 молей на каждый аппарат. Тогда состав газа до контактного аппарата при 0° и 760 мм Hg будет:

Состав газа	В кг-молях	В объемн. %
NH ₃	17,35	10,5
O ₂	310	188
N ₂	11682	707
Всего . .	165,22	100%

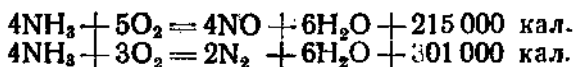
Принимая, что в контактном аппарате протекают реакции:



получим следующий состав газа после конвертора:

Состав газа	В кг-молях	В объемн. %
NO	15,96	9,47
O ₂	8,58	5,12
H ₂ O	26,02	15,45
N ₂	117,51	69,96
Всего . .	168,07	100%

Приход тепла в результате реакции:



Откуда приход тепла в сутки составит:

$$Q_1 = \frac{15,96 \cdot 215\,000}{4} = 860\,300 \text{ кал.}$$

$$Q_2 = \frac{1,39 \cdot 301\,000}{4} = 104\,500 \text{ кал.}$$

Приход тепла с газами при 20° составит:

$$Q_3 = (116,82 + 31,05) \cdot 6,99 \cdot 20 = 20\,672 \text{ кал.}$$

$$Q_4 = 17,35 \cdot 10,5 \cdot 20 = 3\,500 \text{ кал.}$$

Общий приход тепла составит:

$$860\,300 + 104\,500 + 20\,672 + 3\,500 = 988\,972 \text{ кал. в сутки.}$$

При средней теплоемкости газов после конверсии равной 7,462 (молярной), теоретическая температура контактирования будет:

$$t = \frac{988\,972}{7,462 \cdot 168,07} = 788^\circ.$$

Практическую температуру при 5%-ной потере тепла в окружающее пространство равной 49 500 кал. получим:

$$t' = \frac{988\,972 - 49\,500}{7,462 \cdot 168,07} = 747^\circ.$$

Поверхность сетки (площадь) вычисляется по уравнению:

$$S = \frac{z \cdot V_0 \cdot T \cdot 100}{k \cdot p \cdot d \cdot 273},$$

где

$$V_0 = \frac{165,22 \cdot 22,4}{24 \cdot 3600} = 0,0428 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Берем сетку с диаметром нити 0,007 см и с 1024 плетений на см². Тогда

$$d = 0,007$$

и

$$n = 1024.$$

Время соприкосновения вычисляем по формуле:

$$T_{\text{acc}} = -2,02 \lg z;$$

$$-\lg z = \frac{1020}{282} = 3,91$$

и

$$z = 2,4 \cdot 10^{-4},$$

$$k = 1 - 157d\sqrt{n} = 1 - 1,57 \cdot 0,007 \cdot \sqrt{1024} = 0,7,$$

$$s = \frac{2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0428 \cdot 1020 \cdot 100}{0,7 \cdot 0,007 \cdot 1 \cdot 273} = 0,78 \text{ м}^2.$$

При 4 сетках площадь одной сетки составит:

$$\frac{0,78}{4} = 0,195 \text{ м}^2.$$

Приняв

$$h = 1,25d,$$

получим:

$$d = 0,223 \text{ м и } h = 1,25 \cdot 0,223 = 0,278 \text{ м}.$$

Принимая зажим в 12 мм, получим

$$h = 0,290 \text{ м}.$$

Сообразно этому примем следующие размеры аппарата: расстояние от сетки до внутренней футеровки 0,035 м, внутренний диаметр 0,293 м, толщина шамотовой футеровки 0,06 м, зазор между футеровкой и наружным кожухом 0,005 м, толщина кожуха 0,005 м.

Тогда общий диаметр 0,433 м, высота сетки 0,290 м, толщина футеровки 0,06 м, расстояние между дном цилиндра и нижней частью 0,08 м, толщина стенки 0,005 м, толщина укреплений сетки 0,02 м и общая высота, следовательно, будет равна 0,52 м.

Регулировка может производиться в отношении производительности в пределах до 20% уменьшением общего объема воздушно-аммиачной смеси без снижения % аммиака в смеси и без заметного уменьшения контактирования. Но уменьшая % аммиака, а, следовательно, и температуру, необходимо увеличить время соприкосновения. Тогда можно значительно уменьшить производительность, правда, с заметным уменьшением контактирования.

Что же касается ввода газов в систему, то вопреки принятому обычно вводу в первую камеру, необходимо вводить нитрозные газы в Гловер вместе с печными газами, так как при введении горячих газов в камеру должен неизбежно происходить вследствие повышения температуры и поэтому недостаточно полного окисления NO сдвиг всего процесса в хвост системы, что вредно отразится на производительности всей системы. Ввод в башню Гловера нитрозных газов дает наилучшие условия их охлаждения, увеличение продуктивности башни Гловера, хорошее перемешивание:

всех газов. В таком случае состав и количество газов при температуре в 250° в сутки при входе в Гловер будет:

Состав	Объем при 250° в м ³ в сутки	Содержание в объемн. %
SO ₂	10240	4,94
O ₂	16014	7,73
N ₂	175036	84,55
H ₂ O	1115	0,54
SO ₃	3960	1,91
NO	684	0,33
Всего	207049	100%

Для газов башенных систем состав будет такой:

Состав	Объем при 250° в м ³ в сутки	Содержание в объемн. %
SO ₂	18600	7,19
O ₂	21789	8,48
SO ₃	700	0,28
N ₂	214161	83,36
H ₂ O	1115	0,44
NO	684	0,25
Всего	257049	100%

В настоящее время на основании ряда лабораторных исследований можно говорить о применении для окисления аммиака целого ряда неплатиновых катализаторов. При помощи катализаторов такого типа можно достигнуть выходов, имеющих промышленное значение, при температуре близкой к принятой выше для платинового катализатора. Главным их недочетом является трудность разогрева при пуске контактного аппарата, но начата в этом направлении работа несомненно устраним данные недостатки. Поэтому в ближайшем будущем для получения нитрозных газов для сернокислотных систем конверторы, работающие на неплатиновых катализаторах, повидимому, приобретут серьезное значение. Нам известны катализаторы дающие выходы близкие к принятым на платине при температуре около 735° и объемной скорости около 2600 л через 1 л катализатора в час. В этом случае наиболее удобной конструкцией аппарата является представленная на рис. 63.

Контактная масса загружается в промежуток между двумя концентрически вставленными трубами, газ проходит через мелкие отверстия двух труб. Принимая диаметр внутренней никелевой трубы в 0,12 м и наружной в 0,4 м при количестве катализатора равном 58 л высота трубы составит 0,505 м. Сохраняя все остальные размеры такими же, как и для платинового контакта, будем иметь общий диаметр конвертора в 0,64 м, а общую высоту в 0,715 м.

Вследствие увеличения размеров аппарата температура контактирования понизится до желаемой и будет равной 735° .

Возможен и другой вариант, обеспечивающий большой запас нитрозных продуктов и связанный с частичным получением азотной кислоты при одновременном снабжении одной из систем окислами азота. В этом случае, конечно, будет требоваться значительно большее количество аппаратов и, естественно, большие расходы по оборудованию, но в некоторых случаях такие затраты могут иметь практическое значение и выгоду. Такая установка требует до вентилятора той же самой аппаратуры, что и в первом варианте, но дальше должна быть смонтирована дополнительная аппаратура, связанная с частичной адсорбцией окислов азота с получением азотной кислоты и направлением части окислов азота,

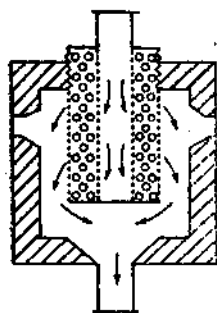


Рис. 63.

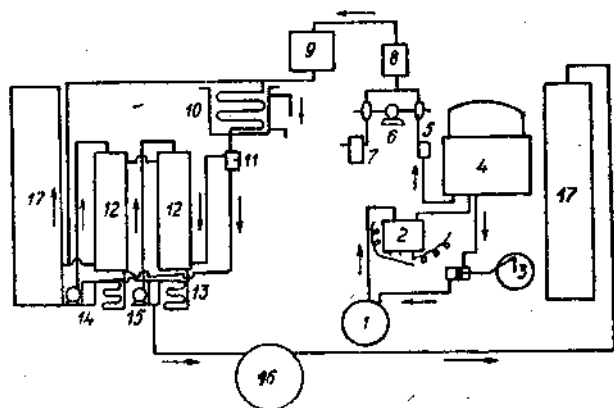


Рис. 64.

оставшейся не поглощенной, в одну из систем. Вторая же серно-кислотная система снабжается полученной азотной кислотой.

По условиям для взятого в качестве примера завода более благоприятным является установка такой системы при башенном сернокислотном производстве и снабжение камерной системы азотной кислотой. Аппаратура до самого вентилятора остается прежней и таких же размеров. Схема такой установки представлена на рис. 64.

Аммиачно-воздушная смесь после вентилятора проходит в смеситель (8), необходимый здесь вследствие краткости пути, а затем в контактный аппарат (9). Далее, часть нитрозного газа может направляться непосредственно в Glover, а другая часть газа или весь газ, в зависимости от потребности в азотной кислоте, в холодильник (10).

Газы направляются в первую башню (12), а конденсат из конденсатора (11) во вторую башню (12). Газы проходят две башни и поступают в Glover. Кислота, стекающая из башен, проходит

холодильники (13), поступает в сборник (14) и насосом (15) вновь нагнетается на орошение. Необходимая вода вводится в последнюю башню, а кислота поступает в первую башню. Азотная кислота получается в первой башне и отводится в магазин (16), откуда поступает на орошение камерной системы. Так как потребность в нитрозных продуктах в пересчете на азотную кислоту составляет по 1 т на каждую систему, то самым благоприятным будет поглощение водой первых 50% окислов с образованием азотной кислоты при использовании для этой частичной адсорбции первоначальной высокой концентрации окислов азота.

Смеситель (8) сделан из алюминия и имеет

$$D=0,5 \text{ м и } h=1 \text{ м.}$$

Смеситель наполнен фарфоровыми кольцами.

Контактный аппарат ставим того же типа, но удвоенной производительности. Размеры его легко определяются такими же соотношениями, как и выбранные раньше. Температура контактного аппарата при таком составе воздушно-аммиачной смеси 735°.

Газовый холодильник охлаждает газы, поступающие в него с температурой от 730° до 35°. Считая, что образуется 10%-ная кислота, получим 77,4 кг моногидрата. По расчету, согласно интегральному уравнению тримолекулярной реакции окисления окиси азота в двуокись, при нахождении данного газа в холодильнике окисление происходит на 12%. Холодильник сделан погруженного типа и вода с температурой 20° может нагреваться до 30°. Количество воды составит 1,3 м³ в час. При расположении холодильника в 4 секции и при внутреннем диаметре трубы 0,07 м его поверхность будет равна 18 м².

При двух башнях объем каждой башни составит 7 м³. Эта величина найдена на основании расчета возможного окисления по уравнению:

$$Kt = \frac{2}{2C_{O_2} - C_{NO}} \left(\frac{1}{C_{NO}} - \frac{1}{C'_{NO}} \right) - \frac{4,6}{(2C_{O_2} - C_{NO})^2} \lg \frac{(2C_{O_2} - C'_{NO} + C_{NO})C'_{NO}}{2C_{O_2} \cdot C_{NO}},$$

где C_{O_2} и C'_{NO} — начальные концентрации газов, C_{NO} — конечная концентрация, K — константа скорости реакции, t — время.

Величина абсорбции по уравнению *Партингтона*:

$$2,3 \lg \frac{C_0}{C_x} = \frac{F_n \cdot k \cdot Q}{V},$$

где C_0 — начальная концентрация NO_2 в фн./фт³, C_x — конечная концентрация в фн./фт³, k — коэффициент абсорбции, F_n — поверхность насадки в фт.² приходящейся на 1 фт.³, Q — объем насадки в фт.³, V — объем газа в фт.³ в 1 минуту.

Высоту башен берем равной 6,8 м; тогда диаметр будет 1,14 м. Насадка башен состоит из колец Рашига, размер которых 50 × 50 мм. Они заполняют 70% общего объема башни.

Состав газа по отдельным стадиям будет таков:

Компоненты	После контакта		После холодильника		После первой башни		После второй башни	
	В кг-молях	В %	В кг-молях	В %	В кг-молях	В %	В кг-молях	В %
NO	31,92	9,47	29,11	9,88	10,24	3,74	8,2	3,1
O ₂	17,16	5,12	15,05	5,08	3,5	1,28	1,0	0,38
H ₂ O	52,04	15,45	14,20	4,82	14,08	5,14	14,2	5,32
N ₂	235,00	69,96	235,00	79,86	25,9	85,7	235,00	88,5
NO ₂	—	—	1,06	0,36	11,62	4,24	7,17	2,7
	336,12	100,00	294,42	100,00	274,44	100,00	265,57	100,00

Количество кислоты, образующееся по отдельным аппаратам, и ее концентрация определяется следующей таблицей.

Холодильник			Первая башня			Вторая башня		
Концентрация	кг	%	Концентрация	кг	%	Концентрация	кг	%
10 %	77,42	3,85	45%	530	26,5	30%	400	20

Следовательно, в виде азотной кислоты получится:

$$3,85 + 26,5 + 20 = 50,35\%$$

всех окислов азота. Орошение (а по нему определяется мощность насосов) для каждой башни будет равно 75 л/мин. или 4,5 м³/час.

Объем керамикового сборника для HNO₃ будет равен 1000 л. Расходы воды для охлаждения для первой башни 39 м³ в сутки, для второй башни—13,2 м³. Поверхность холодильников сделанных из ферросилиция для первой башни 7 м², для второй башни—3 м².

Вентилятор в этом случае нужно поставить большей мощности для преодоления сопротивления прохождению газов через башни.

В случае малой потребности в азотной кислоте можно пускать только 75% окислов на абсорбцию, а остальные 25% сразу же после контакта направлять в Гловер.

Башни можно ставить керамиковые или железобетонные, выложенные внутри керамиковыми кольцами или плитами с асфальтовой прокладкой между ними.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОКИСЛОВ АЗОТА

Получение азотной кислоты из окислов азота может идти несколькими путями: во-первых, через жидкую четырехокись азота

путем дальнейшего превращения ее с водой и кислородом в азотную кислоту; во-вторых, путем поглощения окислов азота сухими щелочами, с последующим выделением при нагревании N_2O_3 и превращением ее в азотную кислоту; и, наконец, в-третьих, путем получения азотной кислоты непосредственным поглощением окислов азота из нитрозных газов в тех или иных орошаемых установках.

Первый метод, основанный на работах *Рейнфельда*, нашел, начиная с 1916 г., применение при получении окислов азота дуговым способом на заводах: Рини (Баден), в Черновицах (вблизи Битерфельда) и в Бодио (Швейцария)

Сущность способа заключается в выделении твердого N_2O_4 путем охлаждения нитрозных газов до -70° , при чем в качестве охлаждающей жидкости обычно применяют толуол или бензол. Дальнейшим этапом процесса является превращение четырехоксида азота водой и кислородом в азотную кислоту. Преимущества такой конденсации окислов азота чрезвычайно велики; основным преимуществом является значительное уменьшение реакционных объемов и получение довольно высоко концентрированной азотной кислоты. Существенным недостатком этого метода является нестойкость жидких окислов азота, особенно в условиях возможного загрязнения их органическими примесями (толуолом). Так как загрязнения неизбежны в условиях заводской работы, понятно почему в течение нескольких лет работы на всех трех указанных предприятиях произошло несколько несчастных случаев и больших взрывов, приведших к полному прекращению эксплуатации этого патента.

Применение метода вымораживания к контактному окислению аммиака не представляет никаких особых трудностей, однако, первые неудачи и некоторые конструктивные усовершенствования не дали возможности продолжения работ в этом направлении.

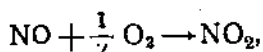
Другой способ, основанный на поглощении окислов азота твердыми щелочами с последующим выделением их при высокой температуре не нашел применения в заводской практике вследствие ряда конструктивных затруднений.

Напротив, способ поглощения окислов азота водой или азотной кислотой различных концентраций имеет преимущественное применение и чрезвычайно большое значение.

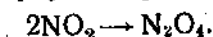
Однако, прежде чем говорить о способах поглощения окислов азота из нитрозных газов и образования в жидкой фазе азотной кислоты, необходимо несколько более подробно остановиться на свойствах азота и выяснить предварительно, хотя бы в кратких чертах, в каком же виде окислы азота обладают наибольшей способностью поглощаться. Прежде всего следует указать, что газы при выходе из контактного аппарата имеют настолько высокую температуру, что содержат исключительно окись азота.

Образование двуокиси из окиси азота путем окисления за счет

кислорода, содержащегося в нитрозных газах, протекающее по формуле:



начинается лишь ниже 620° ; выше этой температуры существует только окись азота. Двуокись азота становится стойкой лишь ниже 150° , при чем при этих температурах приобретает склонность к полимеризации, давая молекулу четырехокиси азота:

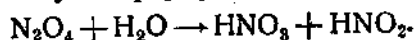


Газообразная двуокись азота между 150 и 100° имеет темную окраску, которая по мере охлаждения становится все более светлой.

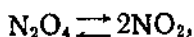
При понижении температуры плотность газа быстро возрастает, что указывает на быстроту протекающей полимеризации двуокиси азота и образования N_2O_4 .

Скорость, с которой устанавливается равновесие превращения двуокиси азота в четырехокись чрезвычайно велика и равняется по данным *Кейтельса* примерно $1/2000$ сек.

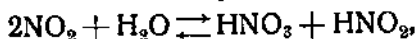
Основываясь на фактах полимеризации NO_2 в N_2O_4 , выдвигалось предположение, что только полимер N_2O_4 реагирует с водой, давая азотную кислоту по формуле:



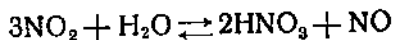
Однако, этот взгляд был категорически опровергнут работами *Бердика* и *Фрида*, изучивших реакцию между водой и окислами азота. *Бердик* и *Фрид* показали, что полимер N_2O_4 является в отношении воды инертным и лишь потому вступает с ней в реакцию, что четырехокись при этом диссоциирует давая, двуокись азота.



которая и реагирует с водой по формуле:



или по брутто-уравнению:



Однако, реакция поглощения NO_2 водой с образованием азотной кислоты протекает медленно и не может объяснить процессы протекающие в адсорбционных установках.

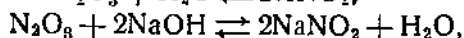
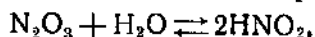
Одно время *Рашиг* выдвигал мысль, что окись азота может окисляться кислородом воздуха или чистым кислородом непосредственно в трехокись азота N_2O_3 , способность быстрого поглощения которой известна.

Однако, работы *Диксона* и *Петерсона*, а также *Вюрцеля* показали, что в нитрозных газах получающихся в результате окисления аммиака, количество N_2O_3 ничтожно и даже при температуре около 25° не превышает 1% .

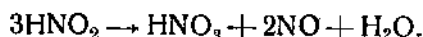
Но так как окись и двуокись азота находятся в постоянном, чрезвычайно быстро осуществляющемся, подвижном равновесии с трехокисью:



и так как трехокись азота, в противоположность обоим другим компонентам реакции, имеет исключительную способность поглощаться как водой, так и щелочами и серной кислотой, давая:



то, таким образом, при поглощении водой или водными растворами азотной кислоты прежде всего образуется азотистая кислота, которая в силу своей нестойкости превращается в азотную кислоту с выделением окиси азота:



Не останавливаясь подробно на реакциях, связанных с образованием азотной кислоты, что является предметом изучения особой, посвященной этому вопросу, главы, следует отметить, что как бы ни представлять себе сущности образования азотной кислоты из нитрозных газов, первой стадией этого процесса является окисление окиси азота в двуокись, к подробному рассмотрению которого мы и должны обратиться прежде всего.

ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА

Получаемые после контактного аппарата нитрозные газы содержат почти одну окись азота, так как выше 620° второй степени окисления NO_2 не существует.

Но при постепенном охлаждении газов начинается все большее и большее образование NO_2 , протекающее по уравнению:



Так как окисление NO до NO_2 и высших окислов имеет чрезвычайно большое промышленное значение как для азотнокислотной, так и для сернокислотной промышленности (в камерном и башенном процессах), то эта реакция служила предметом многочисленных исследований.

Как видно из самого написания уравнения, реакция протекает с уменьшением объема и с выделением тепла и вполне понятно, что на основании правила *Ле-Шателье* понижение температуры и увеличение давления будут благоприятствовать образованию NO_2 и сдвигать равновесие в правую сторону.

По закону действия масс:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}}.$$

Пусть из одного моля NO_2 после частичной диссоциации получится α молей NO . Тогда количество NO_2 будет равно $(1 - \alpha)$ молей и количество O_2 будет равно $\frac{\alpha}{2}$. Отсюда равновесные парциальные давления для отдельных компонентов будут:

$$p_{\text{NO}} = \frac{2 \cdot P \cdot \alpha}{2 + \alpha}, \quad p_{\text{O}_2} = \frac{P \cdot \alpha}{2 + \alpha},$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot P \cdot (1 - \alpha)}{2 + \alpha},$$

где P общее давление смеси.

Тогда

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{P \cdot \alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}.$$

Таким образом, константа равновесия здесь выражена в молях лишь одного компонента реакции — окиси азота.

Однако, можно вывести и другую формулу для константы равновесия, являющуюся во многих случаях более удобной.

Пусть после контактирования будет $2a$ — долей моля NO и b — долей моля O_2 .

Обозначив максимальную степень окисления NO в долях единицы через x , получим, как и прежде, считая P общим давлением смеси, следующие парциальные давления компонентов реакции при состоянии равновесия:

$$p_{\text{NO}_2} = 2P \cdot \frac{a(1 - x)}{1 - ax},$$

$$p_{\text{O}_2} = P \cdot \frac{(b - ax)}{1 - ax},$$

$$p_{\text{NO}} = 2P \cdot \frac{a \cdot x}{1 - ax}.$$

Подставляя эти значения в наше первоначальное уравнение

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2},$$

получим:

$$K_p = \frac{P(1 - x)^2(b - ax)}{x^2(1 - ax)}.$$

Зависимости констант равновесия от различных температур были даны Боденштейном следующим уравнением:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{5479}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005 T + 2,839.$$

Значения, вычисленные по этому уравнению, хорошо совпадают с экспериментальными данными, как это видно из следующей таблицы:

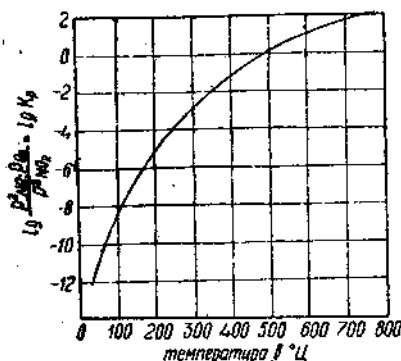


Рис. 65.

°C	lg K _p по экспериментальным данным	lg K _p по Боденштейну
225,9	-4,216	-4,212
297,4	-2,706	-2,702
359,4	-1,755	-1,757
426,8	-0,742	-0,747
513,8	+0,214	+0,214
552,3	+0,570	+0,567

Зависимость изменения величины $\lg K_p$ от температуры представлена графически на рис. 65.

Что касается до величин K_p , то их значения для соответствующих температур будут:

°C	K _p	°C	K _p	°C	K _p
0	$7,9 \cdot 10^{-15}$	200	$1,35 \cdot 10^{-5}$	500	1,175
50	$1,8 \cdot 10^{-11}$	300	$2,22 \cdot 10^{-3}$	600	9,16
100	$5,5 \cdot 10^{-9}$	400	$8,09 \cdot 10^{-2}$	700	47,1

Однако, необходимо помнить, что уравнение изохоры Боденштейна по существу применимо лишь для температур выше 150°, так как ниже этой температуры происходит полимеризация NO₂, что связано с сокращением объема, затрудняющим применение формулы и делающим вычисления по ней неправильными.

Для того, чтобы показать способ применения уравнения Боденштейна остановимся на следующем примере.

Нитрозные газы после контактного аппарата обычно содержат:

8,85 объемн. % NO,	13,9 объемн. % H ₂ O,
7,15 объемн. % O ₂ ,	70,1 объемн. % N ₂ .

Если бы мы захотели рассчитать максимальную степень превращения NO в NO₂ при 250° и атмосферном давлении, тогда согласно уравнению Боденштейна:

$$\lg K_p = \frac{5749}{523} + 1,75 \lg 523 - 0,0005 \cdot 523 + 2,839 = -3,6416,$$

откуда

$$K_p = 2,27 \cdot 10^{-4}.$$

Подставляя значение K_p в выведенное нами ранее уравнение:

$$K_p = \frac{P(1-x)^2(b-ax)}{x^2(1-ax)},$$

в котором $2a = 0,0885$ или $a = 0,04425$ и $b = 0,07150$, получим:

$$2,27 \cdot 10^{-4} = \frac{1 \cdot (1-x)^2 \cdot (0,0715 - x \cdot 0,04425)}{x^2(1 - x \cdot 0,04425)},$$

откуда степень окисления NO:

$$x = 0,92,$$

т. е. при достижении равновесия максимум окисления будет равным 92%.

Нахождение максимальной степени окисления очень удобно производить графически.

Для этого в уравнение:

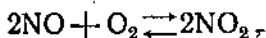
$$\lg K_p = \frac{P(1-x)^2(b-ax)}{x^2(1-ax)}$$

последовательно подставляют возможные значения степени окисления, т. е. 0,1, 0,2 и т. д. до 0,9 и на основании данных, полученных для $\lg K_p$, вычисленных по температуре, соотношения между $\lg K_p$ и x изображают графически, нанося на прямоугольных осях координат — на абсциссе $\lg K_p$, а на ординате x , как это показано на приведенной диаграмме (см. рис. 66).

Задавшись определенной температурой, для которой мы хотим определить степень возможного перехода NO в NO₂, мы на основании этой температуры по диаграмме (рис. 65) определяем величину $\lg K_p$, а по $\lg K_p$ на основании приведенной на рис. 66 диаграммы определяем значение степени окисления x для данной температуры, давления и концентраций газов. Из этих двух диаграмм легко можно видеть, что при 800° и 1 атм. давления только около 3% окиси азота превращаются в двуокись. При температуре же в 250° уже приблизительно 90% NO переходят в высшую ступень окисления. Те же диаграммы показывают, что увеличение давления смещает равновесие в сторону образования двуокиси азота, и образование 90% NO₂, которое может иметь место при давлении до 9 атм., будет достигнуто при 310°.

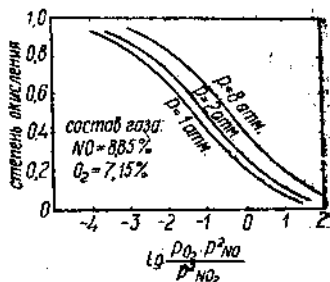
При температуре ниже 150° реакцию окисления NO можно рассматривать практически как протекающую необратимо в сторону образования NO₂, а выше 800°, как протекающую необратимо в сторону диссоциации двуокиси азота.

Что касается скорости реакции:



то Лунге и Берль, исходя из уравнения

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



нашли для константы скорости величину, равную при комнатной температуре:

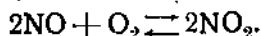
$$K = 1,74 \cdot 10^6.$$

В этом уравнении K выражена в граммэквивалентах на литр при времени t в минутах.

Полную ясность в изучении реакции окисления окиси азота в двуокись внесли работы *Боденштейна*, который исследовал скорость протекания реакции в температурном интервале от 0 до 389°. Исследование производилось в предварительно эвакуированном сосуде, в который с противоположных сторон одновременно впускались определенные количества O_2 и NO при определенных температурных условиях. Наполнение производилось при давлении в 20 мм Hg. Газы в реакционном сосуде перемешивались фарфоровым шариком. Вследствие низкой концентрации газов скорость реакции была сильно замедлена, и реакция протекала 30—90 минут. Ход реакции наблюдался по изменениям показаний манометра наполненного бромнафталином.

Зная начальные количества NO и O_2 , температуру и объем реакционного сосуда, были определены начальные давления обоих газов. Константы скорости определялись на основании изменения давления с течением времени.

Эти опыты привели *Боденштейна* к заключению, что реакция протекает по следующему уравнению третьего порядка:



Отсюда дифференциальное уравнение скорости окисления выразится:

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = K_1 C_{NO}^2 \cdot C_{O_2} - K_2 C_{NO_2},$$

где K_1 и K_2 константы скорости прямой и обратной реакции. При этом значения K_1 остаются при одной и той же постоянной температуре неизменными независимо от концентрации NO и O_2 .

Результаты работ *Боденштейна* сведены в нижеследующую таблицу, в которой константы скорости вычислены для концентраций, выраженных в молях, при времени, выраженном в минутах:

t°	K_1	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
0	$2,09 \cdot 10^6$	0,912
30	$1,59 \cdot 10^6$	0,932
60	$1,31 \cdot 10^6$	0,949
90	$1,12 \cdot 10^6$	0,963
141	$0,925 \cdot 10^6$	0,972
197	$0,791 \cdot 10^6$	0,982
291	$0,681 \cdot 10^6$	0,993
310	$0,659 \cdot 10^6$	0,997
389	$0,649 \cdot 10^6$	

Здесь температурный коэффициент $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ выражает отношение константы скорости при температуре $t + 10^\circ$ к константе скорости при температуре t . Из таблицы не трудно видеть, что при температурах близких к 390° константа скорости с изменением температуры все меньше и меньше испытывает уменьшение, оставаясь почти независимой от t , а температурный коэффициент становится близким к единице.

Данные *Боденштейна* хорошо согласуются с результатами, полученными *Лунге* и *Берлем*, как это видно из следующего:

Исследователи	$^\circ\text{C}$	K_1
<i>Боденштейн</i>	20	$1,72 \cdot 10^6$
<i>Лунге и Берль</i> . . .	20	$1,74 \cdot 10^6$

Обратная реакция, т. е. диссоциация NO_2 , становится практически заметной при температуре выше 250° и поэтому ниже этой температуры можно диссоциацию не принимать во внимание, рассматривая в данном температурном интервале реакцию, как необратимо протекающую в сторону образования NO_2 . Вследствие этого можно пренебречь вторым членом дифференциального уравнения $K_2 \text{C}_{\text{NO}_2}^2$ и уравнение примет вид:

$$\frac{d\text{C}_{\text{NO}_2}}{dt} = K_1 \text{C}_{\text{NO}}^2 \cdot \text{C}_{\text{O}_2}.$$

Недавно скорость окисления NO в NO_2 была снова изучена *Latshaw*, *Hasche* и *Patrick*'ом, работавшими по методу *Боденштейна*. Эти авторы пришли к выводу, что при 30° реакция протекает по уравнению третьего порядка, но при 0° наблюдаются небольшие отклонения, вследствие последовательно идущих реакций образования N_2O_4 и N_2O_3 .

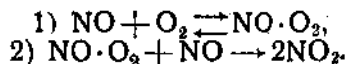
Для сравнения данных *Боденштейна* и, например, *Latschaw* можно привести следующие цифры:

Исследователь	$t = 0^\circ$	$t = 30^\circ$	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
<i>Latschaw</i>	$2,60 \cdot 10^6$	$1,94 \cdot 10^6$	0,916
<i>Bodenstein</i>	$2,09 \cdot 10^6$	$1,59 \cdot 10^6$	0,912

Особенностью этой реакции окисления NO в NO_2 является ее отрицательный температурный коэффициент. *Боденштейн* объясняет падение скорости реакции с повышением температуры изменением длительности ударов молекул с изменением температуры, считая, что с повышением температуры длительность двойного удара уменьшается, а так как образование двуокиси является реакцией третьего порядка, то одновременно уменьшается и вероятность тройного удара. Таким образом, здесь по *Боденштейну*, налицо имеются два фактора, влияющих на скорость реакции: во-первых, обычное увеличение скорости с повышением температуры и, во-вторых, превалирующее над первым уменьшение длительно-

сти удара с увеличением температуры, что влечет уменьшение и вероятности тройного удара, ведущего к осуществлению реакции образования NO_2 .

Ферстер объясняет отрицательный температурный коэффициент окисления окиси азота образованием промежуточного неустойчивого соединения по уравнению:



При этом, вторая реакция идет до конца с измеримой скоростью и обладает положительным температурным коэффициентом. Первая же реакция является обратимой, протекающей с чрезвычайно большой скоростью, почти мгновенно, но равновесие с повышением температуры смещается в сторону распада нестойкого комплекса, т. е. в сторону образования $\text{NO} + \text{O}_2$.

Таким образом, с повышением температуры уменьшается концентрация $\text{NO} \cdot \text{O}_2$ и это влияет в большей степени на скорость реакции, чем ускоряющее действие температуры.

Скорость образования NO_2 зависит таким образом от наиболее медленно протекающей реакции, т. е. от второй реакции:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{NO} \cdot \text{O}_2}.$$

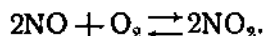
Для установления равновесия необходимо, чтобы для первой реакции было соблюдено условие:

$$C_{\text{NO} \cdot \text{O}_2} = K' C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2},$$

принимая, что $K_2 \cdot K' = K$, и подставляя в уравнение скорости второй реакции значение концентрации промежуточного соединения $C_{\text{NO} \cdot \text{O}_2}$, получим:

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

т. е. получаем уравнение, отвечающее действительной скорости реакции окисления NO , для которого мы можем написать следующее брутто-уравнение:



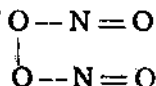
Идея прохождения окисления окиси азота через неустойчивое промежуточное соединение находит себе место также и во взглядах **Хаша** (Hasche), который полагает, что эта реакция идет или через соединения типа перекиси азота N_2O_2 , или типа четырехокиси азота *изо*- N_2O_4 , при чем как в том, так и в другом случае процесс образования промежуточного соединения протекает с чрезвычайно большой скоростью.

- 1) $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ быстрая реакция
- 2) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ медленная реакция

или

- 1') $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{изо-}\text{N}_2\text{O}_4$. . быстрая реакция
- 2') $\text{изо-}\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ медленная реакция

По мнению *Хаша* строение изо-четырёхоксида азота должно отвечать формуле:



Предполагая, что предел равновесия реакций 1) и 1') устанавливается чрезвычайно быстро и увеличение температуры смещает равновесие в левую сторону приведенных уравнений, *Хаш* на этих предпосылках базирует свое объяснение сущности и значения отрицательного коэффициента реакции окисления NO в NO_2 .

Часто для практических расчетов удобнее выражать константу в грамм-молях на литр в секунду, для чего константу скорости *Боденштейна*, выраженную, как указывалось, в грамм-молях на литр в минуту, необходимо разделить на 120, в результате чего получим следующие данные:

°C	K	°C	K
0	17500	127	6600
30	14100	241	6030
60	11140	191	5680
90	9000	340	5509
141	7700	389	5420

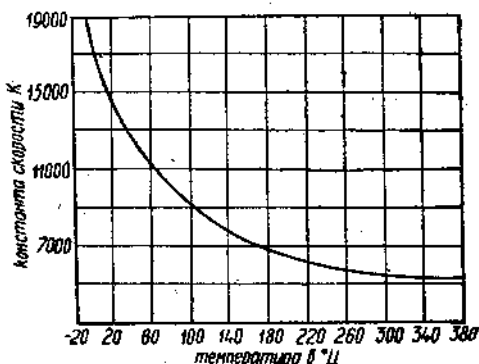


Рис. 67.

Эти данные графически представлены на диаграмме приведенной на рис. 67.

Изменение константы скорости в зависимости от давления даны *Фаузером* для 20°, при чем K выражена в грамм-молях на литр в секунду:

P	K при 20°	P	K при 20°	P	K при 20°
1	16 000	3	13 300	5	10 600
2	14 750	4	12 000	6	9 900

Для того, чтобы определить время, необходимое для окисления определенного количества NO , нужно проинтегрировать приводившееся ранее дифференциальное уравнение скорости этой реакции.

Для упрощения вычислений можно сделать следующие допущения:

1) примем, что реакция протекает необратимо, что при температуре ниже 300° не будет особенно противоречить сущности протекающего процесса;

2) примем, что объем газа в процессе не меняется.

Тогда, для скорости реакции будем иметь уравнение:

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

где C_{NO} и C_{O_2} являются концентрациями, соответствующими времени t .

Обозначим через $2a$ — начальную концентрацию NO, через b — начальную концентрацию O_2 , и пусть x будет изменение концентрации кислорода за время t .

Тогда

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

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

или

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

Разлагая на множители выражение:

$$\frac{1}{(a - x)^2(b - x)}$$

получим:

$$\frac{1}{(a - x)^2(b - x)} = \frac{A}{(a - x)^2} + \frac{B}{(a - x)} + \frac{C}{(b - x)}$$

Умножая это уравнение на $(a - x)^2$ и принимая $x = a$, получим:

$$A = \frac{1}{b - a}.$$

Аналогично:

$$B = -\frac{1}{(b - a)^2} \text{ и } C = \frac{1}{(b - a)^2}.$$

Интегрируя затем уже суммарное выражение, имеем:

$$K \cdot t = \frac{1}{(b - a)^2} \left[\frac{(b - a)x}{(a - x)x} + 2,303 \lg \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \right].$$

Но можно привести и другое уравнение, в котором так же, как и в предыдущем, $2a$ обозначает начальную концентрацию NO, b — начальную концентрацию O_2 , но x , в отличие от предыдущего выражения, будет означать степень окисления NO в долях единицы за время t , взятое в секундах. Тогда конечные концентрации газов будут:

$$C_{\text{NO}} = 2a(1 - x),$$

$$C_{\text{O}_2} = b - ax,$$

$$C_{\text{NO}_2} = 2ax.$$

Отсюда:

$$\frac{d \cdot 2ax}{dt} = K \cdot 2a(1 - x)^2(b - x)$$

и после интегрирования:

$$K \cdot t = \frac{2,303}{(b - a)^2} \left[\frac{x(b - a)}{(1 - x) \cdot a \cdot 2,303} + \lg \frac{1 - x}{1 - \frac{ax}{b}} \right].$$

Следует также упомянуть и уравнение, данное Каржавиным:

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

или

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = K \left(C'_{\text{O}_2} - \frac{C'_{\text{NO}} - C_{\text{NO}}}{2} \right) C_{\text{NO}}^2,$$

где C'_{O_2} и C'_{NO} — начальные концентрации O_2 и NO , а C_{O_2} и C_{NO} — концентрации соответствующие времени t .

Интегрируя, получим:

$$Kt = 2 \int_{C'_{\text{NO}}}^{C_{\text{NO}}} \frac{dC_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}^2 (a - C_{\text{NO}})},$$

где

$$a = C'_{\text{NO}} - 2C'_{\text{O}_2}.$$

Отсюда:

$$Kt = \frac{2}{a} \left[\frac{1}{C_{\text{NO}}} \right]_{C'_{\text{NO}}}^{C_{\text{NO}}} - \frac{2}{a^2} \left[\ln \frac{a - C_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}} \right]_{C'_{\text{NO}}}^{C_{\text{NO}}}$$

и окончательно:

$$Kt = \frac{2}{2 \cdot C'_{\text{NO}} - C_{\text{NO}}} \left(\frac{1}{C_{\text{NO}}} - \frac{1}{C'_{\text{NO}}} \right) - \frac{2 \cdot 2,303}{(2 \cdot C'_{\text{O}_2} - C'_{\text{NO}})^2} \cdot \lg \frac{(2 \cdot C'_{\text{O}_2} + C_{\text{NO}} - C'_{\text{NO}}) C'_{\text{NO}}}{(2 \cdot C'_{\text{O}_2} \times C_{\text{NO}})}$$

Уменьшение объема вследствие полимеризации принято во внимание в формуле, предлагаемой Лео Берлем:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(b-x)^2(a-x)}{\left[1 - \frac{(2-\alpha)RTx}{P} \right]^3},$$

где K — константа скорости, a — молярная концентрация O_2 , b — полумолярная концентрация NO , x — полумолярная концентрация NO_2 , T — абсолютная температура, R — газовая константа, P — абсолютное давление, α — степень диссоциации N_2O_4 , равная:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K'}{4TR(1+\alpha) + K'}},$$

а K' — константа диссоциации N_2O_4 из уравнения Боденштейна, равная:

$$K' = -\frac{2692}{T} + 1,75 \ln T + 4,83 \cdot 10^{-3} T - 7,144 \cdot 10^{-6} T + 3,062$$

Принимая во внимание низкую концентрацию окиси азота, поправку на полимеризацию можно отбросить, и дифференциальное уравнение можно написать в виде:

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

или

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

Интегрируя, получим:

$$K \cdot (t-t_0) = \int_{x_0}^x \frac{dx}{(b-x)^2(a-x)}.$$

Отсюда

$$K(t-t_0) = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b-x_0} \right) + \frac{1}{(a-b)^2} \ln \left(\frac{b-x}{a-x} \cdot \frac{a-x_0}{b-x_0} \right).$$

Если бы мы хотели на основании этой формулы вычислить время, в течение которого при 250° нитрозные газы, содержащие 8,85% NO и 7,15% O₂, дали бы 50% превращения NO в NO₂, то мы должны были бы в нашу формулу подставить следующие значения:

$$K = 11900 = 0,0119 \cdot 10^6;$$

$$b = 0,00103; \quad x_0 = 0;$$

$$a = 0,00166; \quad x = 0,5b;$$

$$a-b = 0,00166 - 0,00103 = 0,63 \cdot 10^{-3}$$

и, таким образом,

$$\begin{aligned} K(t-0) &= \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-0,5b} - \frac{1}{b-0} \right) + \frac{1}{(a-b)^2} \ln \left(\frac{b-0,5b}{a-0,5b} \cdot \frac{a-0}{b-0} \right) = \\ &= \frac{1}{a-b} \left(\frac{2}{b} - \frac{1}{b} \right) + \frac{1}{(a-b)^2} \ln \frac{a}{2a-b}; \end{aligned}$$

$$2a-b = 2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-3} - 1,03 \cdot 10^{-3} = 2,29 \cdot 10^{-3}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{0,63 \cdot 10^{-3} \cdot 1,03 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0119 \cdot 10^6} + \\ &+ \frac{1}{(0,63 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,0119 \cdot 10^6} \cdot 2,3 \lg \frac{1,66 \cdot 10^{-3}}{2,29 \cdot 10^{-3}}. \end{aligned}$$

Откуда

$$t = 129 + (-212 \cdot 0,322) = 61 \text{ сек.}$$

Если бы мы вели расчет по другим приведенным нами формулам, то во всех случаях мы получили бы почти одно и то же значение для времени окисления, приблизительно равное 62 секундам.

Так, например, при расчете по первому из приведенных уравнений, мы получим:

$$2a = \frac{8,85 \cdot 273}{100(273 + 250) \cdot 22,4} = 0,00206 \text{ г-молей/л};$$

$$b = \frac{7,15 \cdot 273}{100(273 + 250) \cdot 22,4} = 0,00166 \text{ г-молей/л};$$

$$x = \frac{0,00206 \cdot 50}{2 \cdot 100} = 0,000515 \text{ г-молей/л}.$$

Считая согласно реакции, что на 2 моля NO пойдут 1 моль O_2 , получим:

$$Kt = \frac{1}{(0,00166 - 0,00103)^2} \cdot \left[\frac{(0,00166 - 0,00103) \cdot 0,000515}{(0,00103 - 0,000515) \cdot 0,00103} \right] + \\ + 2,303 \lg \left[\frac{0,00166(0,00103 - 0,000515)}{0,00103(0,00166 - 0,000515)} \right].$$

Так как K , как мы указывали выше, равно $0,0119 \cdot 10^6$, то t будет равно 62 секундам.

Другие приведенные выше формулы дают то же значение t , равное 62 сек. для времени половинного окисления NO при содержании в газе 8,85% NO и 7,15% O_2 при температуре в 250° .

Для всякого рода вычислений проще пользоваться уравнением, в которое вместо концентраций отдельных компонентов газовой смеси входят их парциальные давления, что помимо непосредственного удобства пользования такой формулой дает возможность применения ее и к случаям окисления нитрозных газов, находящихся под повышенным давлением.

Если обозначить, как и раньше, начальный состав газа в долях моля через C_{NO} , равный $2a$ долей моля, и C_{O_2} , равный b долей моля, то выражая парциальное давление каждого компонента через общее давление, P , выраженное в атмосферах, получим:

$$p_{NO} = 2axP,$$

где x — степень окисления NO в долях единицы, при чем

$$p_{NO_2} = 2a(1 - x)P$$

$$p_{O_2} = (b - ax)P.$$

Подставляя эти значения в уравнение

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}$$

и интегрируя, получим:

$$KtP^2 = \frac{2,303}{(b-a)^2} \left[\frac{x(b-a)}{(1-x) \cdot a \cdot 2,303} + \lg \frac{1-x}{1-\frac{ax}{b}} \right].$$

В этой формуле время t выражено в секундах. Таким образом, и величина K будет выражена через концентрации компонентов, перечисленные на их парциальные давления и время в секундах. Пересчет Боденштейновских констант применительно к формуле дает следующие результаты:

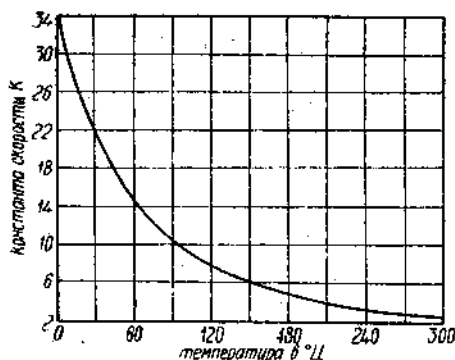


Рис. 68.

°C	K_p	°C	K_p
0	34,83	197	4,43
30	22,76	241	3,39
60	14,96	291	2,5
90	10,13	340	2,17
141	6,68	389	1,83

Нанося графически эти данные, получим кривую зависимости величины K_p от температуры (рис. 68).

Для всех видов интегральных уравнений скорости окисления NO и значения константы скорости, приведенные на диаграммах 68 и 69 и в соответствующих им

таблицах, нужно увеличить в два раза независимо от того, в каких единицах они выражены (исключение составляет уравнение Каржавина)¹ вследствие того, что начальные концентрации NO приняты равными $2a$.

Легко убедиться в том, что вышеприведенная формула при атмосферном давлении дает тот же результат, что и ранее указанные уравнения, если при составе газа в 8,85% NO и 7,15% O₂ при 250° и 760 мм давления, сделать соответствующие вычисления для величин, входящих в формулу.

Тогда

$$a = 0,04425,$$

$$b = 0,0715,$$

$$x = 0,5,$$

$$K = 3,2 \cdot 2.$$

Следовательно,

$$Kt = \frac{2,303}{(0,0715 - 0,04425)^2} \left[\frac{(0,0715 - 0,04425) \cdot 0,5}{(1 - 0,5) \cdot 2,303 \cdot 0,04425} + \lg \frac{1 - 0,5}{1 - \frac{0,5 \cdot 0,04425}{0,0715}} \right],$$

откуда

$$t = 62 \text{ сек.}$$

¹ См. В. Каржавин, "О методах расчета скорости окисления окиси азота". Ж. Химстрой (1934), № 7, стр. 579.

Влияние отдельных факторов на время окисления NO видно из приводимой таблицы, данные которой получены при помощи только что разобранной формулы:

Давление в абс. атм.	Т-ра в °Ц	Степень окисления				
		100%	25%	50%	80%	95%
		Время в секундах				

Состав газа: 8,85% NO + 7,15% O₂ (по объему)

1	20	$\frac{1}{2} \cdot 1,35$	$\frac{1}{2} \cdot 4,1$	$\frac{1}{2} \cdot 14,5$	$\frac{1}{2} \cdot 79,0$	$\frac{1}{2} \cdot 505$
	50	$\frac{1}{2} \cdot 2,15$	$\frac{1}{2} \cdot 6,5$	$\frac{1}{2} \cdot 23,5$	$\frac{1}{2} \cdot 125,0$	$\frac{1}{2} \cdot 802$
	100	$\frac{1}{2} \cdot 3,9$	$\frac{1}{2} \cdot 11,7$	$\frac{1}{2} \cdot 42,5$	$\frac{1}{2} \cdot 228$	$\frac{1}{2} \cdot 1450$
	200	$\frac{1}{2} \cdot 8,35$	$\frac{1}{2} \cdot 25,2$	$\frac{1}{2} \cdot 90,0$	$\frac{1}{2} \cdot 486$	$\frac{1}{2} \cdot 3090$
2	20	$\frac{1}{2} \cdot 0,34$	$\frac{1}{2} \cdot 1,02$	$\frac{1}{2} \cdot 3,6$	$\frac{1}{2} \cdot 19,7$	$\frac{1}{2} \cdot 126$
	100	$\frac{1}{2} \cdot 0,97$	$\frac{1}{2} \cdot 2,90$	$\frac{1}{2} \cdot 106$	$\frac{1}{2} \cdot 57,0$	$\frac{1}{2} \cdot 362$
5	20	$\frac{1}{2} \cdot 0,05$	$\frac{1}{2} \cdot 0,16$	$\frac{1}{2} \cdot 0,58$	$\frac{1}{2} \cdot 3,15$	$\frac{1}{2} \cdot 20,2$
	100	$\frac{1}{2} \cdot 0,15$	$\frac{1}{2} \cdot 0,47$	$\frac{1}{2} \cdot 1,7$	$\frac{1}{2} \cdot 9,1$	$\frac{1}{2} \cdot 58,0$

Состав газа: 4,42% NO + 4% O₂ (по объему)

1	20	$\frac{1}{2} \cdot 4,1$	$\frac{1}{2} \cdot 15,6$	$\frac{1}{2} \cdot 51$	$\frac{1}{2} \cdot 255$	$\frac{1}{2} \cdot 1530$
	50	$\frac{1}{2} \cdot 6,4$	$\frac{1}{2} \cdot 24,8$	$\frac{1}{2} \cdot 81$	$\frac{1}{2} \cdot 408$	$\frac{1}{2} \cdot 2440$
	100	$\frac{1}{2} \cdot 10,0$	$\frac{1}{2} \cdot 43,0$	$\frac{1}{2} \cdot 147$	$\frac{1}{2} \cdot 737$	$\frac{1}{2} \cdot 4430$
	200	$\frac{1}{2} \cdot 24,8$	$\frac{1}{2} \cdot 92,0$	$\frac{1}{2} \cdot 314$	$\frac{1}{2} \cdot 1570$	$\frac{1}{2} \cdot 9450$
5	20	$\frac{1}{2} \cdot 0,16$	$\frac{1}{2} \cdot 0,62$	$\frac{1}{2} \cdot 2,04$	$\frac{1}{2} \cdot 10,2$	$\frac{1}{2} \cdot 61$
	100	$\frac{1}{2} \cdot 0,74$	$\frac{1}{2} \cdot 1,7$	$\frac{1}{2} \cdot 5,9$	$\frac{1}{2} \cdot 29,4$	$\frac{1}{2} \cdot 176$

Состав газа: 1% NO + 1,7% O₂ (по объему)

1	20	$\frac{1}{2} \cdot 49$	$\frac{1}{2} \cdot 150$	$\frac{1}{2} \cdot 470$	$\frac{1}{2} \cdot 1300$	$\frac{1}{2} \cdot 10900$
	50	$\frac{1}{2} \cdot 79$	$\frac{1}{2} \cdot 240$	$\frac{1}{2} \cdot 750$	$\frac{1}{2} \cdot 2100$	$\frac{1}{2} \cdot 17400$
	100	$\frac{1}{2} \cdot 142$	$\frac{1}{2} \cdot 435$	$\frac{1}{2} \cdot 1360$	$\frac{1}{2} \cdot 3800$	$\frac{1}{2} \cdot 31500$
	200	$\frac{1}{2} \cdot 304$	$\frac{1}{2} \cdot 927$	$\frac{1}{2} \cdot 2920$	$\frac{1}{2} \cdot 7100$	$\frac{1}{2} \cdot 67300$
5	20	$\frac{1}{2} \cdot 1,95$	$\frac{1}{2} \cdot 6$	$\frac{1}{2} \cdot 19$	$\frac{1}{2} \cdot 53$	$\frac{1}{2} \cdot 435$
	100	$\frac{1}{2} \cdot 5,7$	$\frac{1}{2} \cdot 17,3$	$\frac{1}{2} \cdot 54$	$\frac{1}{2} \cdot 152$	$\frac{1}{2} \cdot 1250$

Нанося эти данные графически, мы получаем диаграммы, представленные на рис. 69 и 70.

На основании таблиц и диаграмм можно прийти к следующим, совершенно четким и несомненным, выводам.

Одним из основных факторов ускорения реакции является охлаждение газовой смеси. Так, например, как это видно из таблицы, при содержании в нитроэном газе 8,85

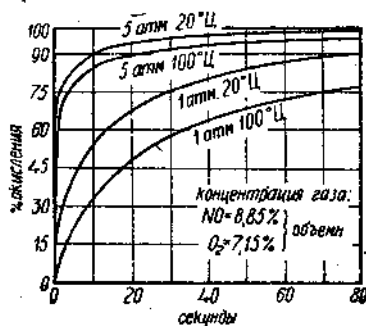


Рис. 69.

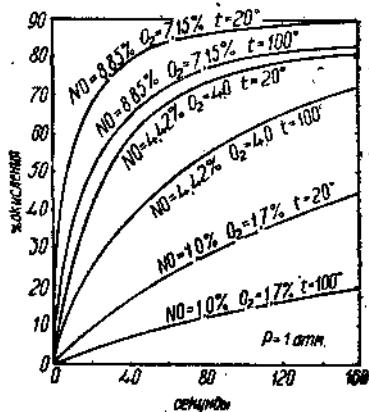


Рис. 70.

объемн. % NO и 7,15 объемн. % O_2 для окисления окиси азота на 95%:

при 1 атм. 20° потребуется $\frac{1}{2} \cdot 505$ сек.

„ 1 „ 100° „ $\frac{1}{2} \cdot 1450$ „

Метод ускорения окисления при помощи охлаждения применяется в системе Тониола.

Вторым фактором, ускоряющим окисление, несомненно является давление. Так, например, для 95%-ного окисления при приведенном выше составе газа:

при 1 атм. и 20° потребуется $\frac{1}{2} \cdot 505$ сек.

„ 5 „ „ 20° „ $\frac{1}{2} \cdot 20,5$ „

Принцип высоких давлений нашел применение в контактных системах Дюпона и Фаузера.

Третьим фактором повышающим скорость окисления NO в NO_2 является концентрация окиси азота.

Скорость окисления пропорциональна квадрату концентрации окиси азота и прямо пропорциональна концентрации кислорода, вообще являясь пропорциональной кубу давления.

Так, например, при 1 атм. и 20° будем иметь:

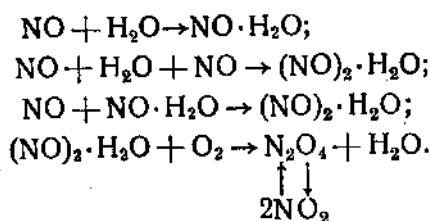
Концентрация в объ- емных %		Время, потребное для 95%-ного окисления NO, в секундах
NO	O ₂	
8,85	7,15	$\frac{1}{2} \cdot 505$
4,42	4,0	$\frac{1}{2} \cdot 1530$
1,00	1,7	$\frac{1}{2} \cdot 10900$

На основании влияния концентрации NO в нитрозных газах на скорость окисления окиси азота, в технологии существует ряд смелых технических и конструктивных попыток путем сжигания NH₃ в чистом кислороде повысить концентрацию окислов азота в отходящих из конвертора газах.

В последнее время все больше и больше останавливает на себе внимание и еще один фактор, могущий влиять на ускорение окисления NO в NO₂, к которому мы прибегаем во многих реакциях, а, именно: возможное влияние на эту реакцию катализаторов и, в первую очередь, стенок сосуда, в котором протекает реакция.

Так, например, *Хаш*, увеличивал в 143 раза отношение поверхности к объему сосуда, заполняя его стеклянной ватой, и нашел, что при 30° реакция незначительно ускоряется. Наоборот, если покрыть стенки сосуда парафином, то реакция замедляется приблизительно на 20%. Присутствие небольшого количества воды увеличивает константу скорости на 10%.

Роль участвующей воды, по *Хашу*, заключается в образовании промежуточных соединений—гидратов NO·H₂O и (NO)₂·H₂O,—по уравнениям:



Бёрдик исследовал целый ряд веществ в целях нахождения подходящего катализатора для окисления NO в NO₂. Он работал с газами, содержащими по объему 1,3—2% NO и 2,8—3% O₂.

Для определения степени окисления, после установления равновесия, он пропускал газ через поглотитель. Зная свободный объем трубки, скорость газовой смеси и степень окисления, он вычислял константу скорости окисления *K*.

Поскольку все условия (за исключением катализаторов) оставались постоянными, изменение значения *K* дало характеристику влияния катализатора на скорость окисления.

где K_d — константа скорости диссоциации NO_2 , K — константа скорости окисления NO в NO_2 , K_c — константа равновесия этого же процесса, равная:

$$K_c = \frac{C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{NO}_2}} = \frac{K_p}{RT},$$

где K_p — константа равновесия для парциальных давлений.

Боденштейн и Рамштедтер практически изучали зависимость скорости диссоциации NO_2 от давления.

Приводим значения константы скорости диссоциации NO_2 , вычисленные и найденные указанными авторами:

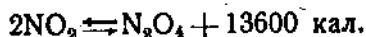
°C	K_p опытное	$\frac{K_d \pm 10}{K_i}$	K_d вычисленное
319	61,0	1,5	66,4
330	90,5		98,5
354	204	1,5	222
378,6	485	1,53	489
383	568	1,5	561

Из этих данных не трудно видеть, что скорость диссоциации NO_2 по уравнению:

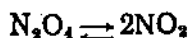


с повышением температуры быстро возрастает.

Образующаяся в процессе окисления NO с понижением температуры приобретает способность к полимеризации. При этом из двух молекул NO_2 образуется одна молекула N_2O_4 по реакции:



Газообразная двуокись азота в температурных пределах между $+150^\circ$ и $+100^\circ$ окрашена в темнобурый цвет, светлеющий по мере охлаждения. При 22° и при атмосферном давлении образуется красновато-бурая жидкость, которая при 15° делается желтовато-красной, при 10° — желтой и при -9° выкристалливывается в виде бесцветных кристаллов. По мере понижения температуры плотность пара NO_2 быстро возрастает, что объясняется увеличением числа молекул N_2O_4 . Кристаллы так же, как и жидкость, ниже 0° содержат исключительно это бесцветное полимерное соединение. При $+64^\circ$ равновесие



настолько далеко сдвигается в сторону образования четырехокси, что половина вещества при этой температуре состоит из бесцветной N_2O_4 , а другая половина — из красно-бурой NO_2 . При 150° и 1 атм. давления практически существуют лишь молекулы двуокиси азота.

По характеру реакции образования N_2O_4 из NO_2 , можно сказать

что росту полимеризации способствуют понижение температуры и увеличение давления. Изучением равновесия



занимались: *Натансон*, непосредственно измерявший изменение плотности газа вследствие образования N_2O_4 , и *Кейтельс*, проводивший исследования при помощи звукового метода, а также *Шрейбер*, *Науман*, *Вурцель* и *Боденштейн*.

Боденштейн изучал изменение давления в зависимости от степени полимеризации NO_2 при температуре от 9 до 131° .

На основании полученных результатов *Боденштейн* выразил зависимость констант равновесия от температуры следующим уравнением изохоры:

$$\lg K'_p = \lg \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2642}{T} + 1,75 \lg T + \\ + 0,00483 T - 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062.$$

Величины $\lg K'_p$, вычисленные по этому уравнению и найденные экспериментально, мало разнятся друг от друга, как это видно из таблицы:

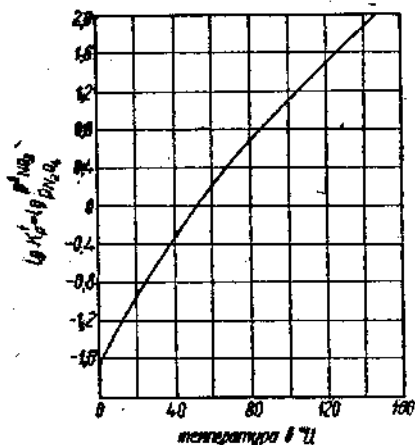


Рис. 71.

°C	$\lg K'_p$		K'_p
	найден.	вычсл.	
9,5	-1,394	-1,382	0,0404
29,5	-0,749	-0,690	0,178
50,9	-0,043	-0,043	0,906
70,3	+0,474	+0,476	2,98
90,2	+0,932	+0,911	8,45
121,8	+1,572	+1,579	37,40
130,8	+1,744	+1,742	55,50

Зависимость $\lg K'_p$ от температуры по данным *Боденштейна* представлена графически на диаграмме (рис. 71).

Обозначая сумму давлений NO_2 и N_2O_4 в равновесной системе через P , выраженное в атмосферах, а степень диссоциации N_2O_4 через x и, принимая при этом долю моля N_2O_4 в исходной смеси равной единице, получим для NO_2 $(2-x)$ долей моля, для N_2O_4 $(1-x)$ и всего молей в момент равновесия $(1+x)$.

Тогда парциальные давления компонентов будут равны:

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{P \cdot 2x}{1+x} \quad \text{и} \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{P(1-x)}{1+x}.$$

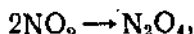
Откуда

$$K'_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p^2 \cdot 4 \cdot x^2 \cdot (1-x)}{(1+x)^2 P(1-x)} = \frac{4Px^2}{1-x^2}$$

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

где P равно общему давлению NO_2 и N_2O_4 выраженному в атмосферах.

При этом степень полимеризации



не учитывая происходящего сокращения объема, будет равна

$$y = 1 - x.$$

Допустим, что мы имеем нитрозный газ с содержанием 5% NO_2 . Тогда, если общее давление газа равно 1 атм., то $P = 0,05$. Так как согласно уравнению изохоры *Боденштейна* при температуре в $29,5^\circ$

$$\lg K'_p = -0,69$$

или

$$K'_p = 0,204,$$

то:

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,05}{0,204}}} = 0,711$$

и степень полимеризации

$$y = 1 - 0,711 = 0,289, \text{ т. е. } 28,9\%.$$

Зависимость полимеризации от температуры и концентрации NO_2 , выраженной в атмосферах парциального давления, согласно вычислениям, аналогичным только что произведенному, может быть представлена следующей таблицей.

P_{NO_2} в атм.	0°	$29,5^\circ$	$61,8^\circ$	P_{NO_2} в атм.	0°	$29,5^\circ$	$61,8^\circ$
0,01	0,443	0,095	0,01	0,06	0,738	0,323	0,064
0,02	0,578	0,153	0,021	0,07	0,775	0,351	0,070
0,03	0,639	0,206	0,034	0,08	0,769	0,383	0,079
0,04	0,683	0,258	0,043	0,09	0,782	0,398	0,087
0,05	0,712	0,289	0,051	0,10	0,792	0,419	0,095

Графически эти данные изображены на диаграмме (рис. 72).

Из приведенных данных видно, что степень полимеризации NO_2 сильно уменьшается по мере уменьшения парциального давления NO_2 и повышения температуры выше 60° . Недавно *Даниельс* и *Верхор* исследовали изменения константы равновесия в зависи-

мости от изменения давления, вследствие отклонения участвующих газов от законов идеального газа, и установили, что значения константы равновесия для N_2O_4 может быть представлено следующими уравнениями:

$$\text{при } 25^\circ K_p = 0,1425 - 0,7588 C^\circ_{N_2O_4},$$

$$\text{при } 35^\circ K_p = 0,3183 - 1,591 C^\circ_{N_2O_4},$$

$$\text{при } 45^\circ K_p = 0,6705 - 3,362 C^\circ_{N_2O_4},$$

где $C^\circ_{N_2O_4}$ представляет концентрацию N_2O_4 в молях на литр равную

$$C^\circ_{N_2O_4} = \frac{NO_2 + N_2O_4}{92 \cdot V} \quad \left. \begin{array}{l} NO_2 \\ N_2O_4 \end{array} \right\} \text{весовые,}$$

где V объем газа в л при условии полимеризации всех молекул NO_2 .

Данные Верхока и Даниельса сведены в следующую таблицу:

25°		35°		45°	
P в атм.	K'_p	P в атм.	K'_p	P в атм.	K'_p
0,1566	0,1380	0,2380	0,3174	0,2662	0,6771
0,4213	0,1303	0,4400	0,3007	0,4554	0,6510
0,8080	0,1235	0,9472	0,2792	1,0474	0,5934

Эти данные графически могут быть представлены кривыми (рис. 73), из которых видно, что увеличение давления с повышением температуры оказывает заметное влияние на полимеризацию:

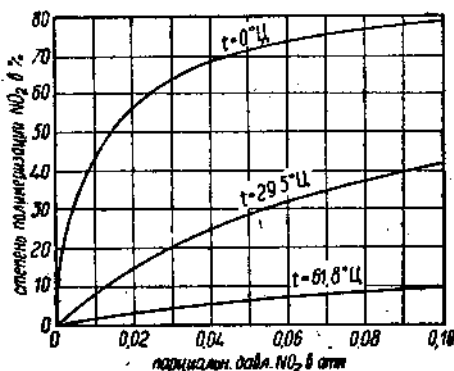


Рис. 72.

Зависимость полимеризаций от давления дана Фаузером в следующей диаграмме (рис. 74).

Все приведенные выше вычисления применимы только тогда, когда концентрация NO_2 невелика. При содержании в газе свыше 10% NO_2 , пользование предыдущими формулами уже не дает верных результатов и необходимо вводить поправки на сокращение объема, как связанного с полимеризацией NO_2 в N_2O_4 , так и с процессом окисления NO .

Для общего процесса, т. е. для двух последовательно идущих реакций:



Можно вычислить состав газовой смеси, находящейся в равновесии, следующим образом.

Обозначив начальные парциальные давления исходных газов через p'_{NO} , p'_{O_2} и p'_{N_2} , в сумме равняющихся 1 атм., допустим, что в начале протекает только первая реакция и вследствие этого парциальное давление уменьшилось на величину x , а затем, вследствие второй реакции, парциальное давление образовавшегося NO_2 уменьшилось на величину y . Тогда после протекания этих двух реакций общее давление будет уже равно не единице, а

$$1 - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} = \frac{2-x-y}{2}.$$

Конечные парциальные давления будут

$$p_{\text{NO}} = \frac{2(p'_{\text{NO}} - x)}{2-x-y}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{2 \cdot p'_{\text{O}_2} - x}{2-x-y}$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2(x-y)}{2-x-y}; \quad p_{\text{N}_2} = \frac{2p'_{\text{N}_2}}{2-x-y}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{y}{2-x-y}$$

Если в смеси нитрозных газов находятся и пары воды, то их парциальное давление следует присоединить к парциальному давлению N_2 .

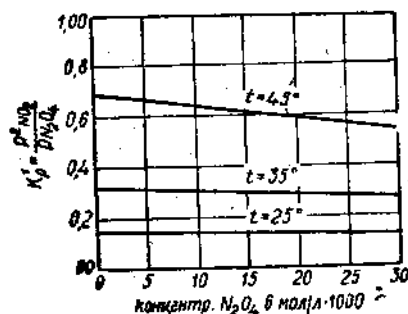


Рис. 73.

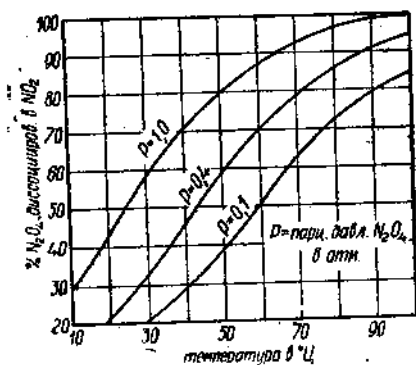


Рис. 74.

Подставим соответствующие парциальные давления в уравнения констант равновесия, приведенных выше реакций. Тогда мы получим для первой реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(p'_{\text{NO}} - x)^2 (2 \cdot p'_{\text{O}_2} - x)}{(2-x-y)(x-y)^2}$$

для второй

$$K'_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{N}_2}} = \frac{4(x-y)^2}{y(2-x-y)}$$

Из этих двух уравнений определяются x и y , после подстановки значений которые в уравнения, выражающие парциальные давления, получают равновесный состав газа.

Вычисления упрощаются, если сделать допустимое предположение, что при температуре выше 150° протекает исключительно первая реакция, а ниже 150° идет только вторая реакция, так как в этом температурном интервале диссоциация NO_2 на NO и O_2 незначительна.

При температурах до 150° и $x = p'_{\text{NO}}$

$$K'_p = \frac{4(p'_{\text{NO}} - y)^2}{y(2 - y - p'_{\text{NO}})}$$

и $y = 0$ выше 150° и

$$K_p = \frac{(p'_{\text{NO}} - x)^2 (p'_{\text{O}_2} - x)}{(2 - x) x^2}$$

Для газа, состоящего из:

9% NO , 8% O_2 , 83% N_2 ,

т. е.

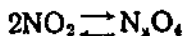
$p'_{\text{NO}} = 0,09$, $p'_{\text{O}_2} = 0,08$, $p'_{\text{N}_2} = 0,83$,

зависимость состава нитрозных газов от температуры будет выражаться, по *Каржавину*, следующими вычисленными по приведенным формулам данными, показывающими температурный предел существования окислов азота:

°C	x	y	%NO	%O ₂	%NO ₂	%N ₂ O ₄	%N ₂
0	0,0900	0,0679	~ 0,01	3,8	2,4	3,7	90,1
20	0,0900	0,0475	~ 0,01	3,8	4,6	2,5	89,1
40	0,0900	0,0226	—	3,7	7,1	1,2	88,0
60	—	0,0087	—	3,7	8,6	0,46	87,0
80	—	0,0030	—	3,7	9,1	0,16	87,0
100	—	0,0011	—	3,7	9,3	0,06	86,9
120	—	0,0005	0,03	3,7	9,4	0,03	86,9
150	0,0897	0,00015	0,03	3,7	9,4	0,01	86,9
200	0,0883	0,0000	0,18	3,7	9,4	< 0,01	86,9
300	0,073	—	1,7	4,5	7,6	—	86,2
400	0,0417	—	4,9	6,0	4,8	—	84,1
500	0,0178	—	7,3	7,2	1,8	—	83,8
600	0,0075	—	8,3	7,7	0,75	—	83,3
700	0,0035	—	8,7	7,8	0,35	—	83,1

Из таблицы видно, что количество N_2O_4 , значительное при низких температурах, при температурах выше 150° совершенно исчезает из нитрозной смеси, полностью диссоциируя на NO_2 , которое, в свою очередь, при температуре выше 700° также почти целиком диссоциировано на NO и O_2 . Эта зависимость состава газовой смеси от температуры представлена в более общем виде *Ричардсоном* на диаграмме, приведенной на рис. 75.

Следует отметить, что, в отличие от реакции окисления NO в NO₂, реакция полимеризации NO₂ в N₂O₄ протекает чрезвычайно быстро. В уже упоминавшемся исследовании *Кейтельса*, применявшего для вычисления степени полимеризации измерение скорости звука в нитрозном газе, скорость полимеризации имеет порядок $5 \cdot 10^{-5}$ сек. Следовательно, установление равновесного состояния системы:



совершается практически мгновенно.

В отношении возможности образования азотистого ангидрида



существовали прямопротивоположные взгляды. Так, например, группа химиков во главе с *Виландом* считала, что в газообразной фазе вообще невозможно образование и существование N₂O₃.

Наоборот, *Бертело*, *Рашиг* и *Санфури* считали, что образование N₂O₄ идет исключительно через N₂O₃, и полагали, что окисление окиси азота кислородом может идти непосредственно, давая трехокись:



и далее:



Однако, работы *Бланка* и *Ферстера* показали неправильность таких допущений. Если мы примем во внимание, что теоретически плотность N₂O₄ равна 76, плотность N₂O₃ равна 38, а плотность смеси NO + NO₂ при 22°, когда NO₂ при данных условиях несколько полимеризована, равна 37,8, то можно допустить, что в этом случае в смеси не больше нескольких долей процента трехокиси азота.

С другой стороны, *Джонс* изучал плотность трехокиси азота, которая подверглась сушке в продолжении двух лет под разными давлениями и при разных температурах в интервале от 15° до 110°. *Джонс* выяснил, что изменение давления не содействует разложению трехокиси азота и что при температуре в 20° и при давлении в 450 мм плотность газа равна 35,07. Однако, в газах, которые содержат даже следы воды, имеет место разложение трехокиси азота. Опираясь с газами, которые не были высушены специальными способами *М. Диксон* и *Петеркен* наблюдали, что эквимолекулярные количества NO и NO₂ соединяются при 27° и при давлении в 580 мм в количестве до 6%.

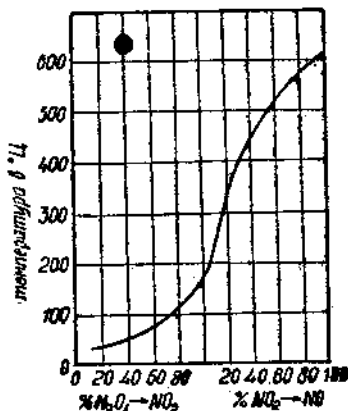


Рис. 75.

М. Вюрцель еще совсем недавно показал, что при 25° и при 180 мм предел образования N_2O_3 лежит близко к 2,8% и нашел, что константа равновесия:

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

лежит в пределах от $0,8 \cdot 10^3$ до $0,9 \cdot 10^3$.

В настоящее время можно считать, что реакция образования N_2O_3 в нитрозных газах может протекать по следующему уравнению:



Некоторыми авторами, впрочем, допускается возможность образования N_2O_3 также из четырехоксида N_2O_4 по уравнению:



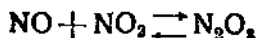
Однако, произведенное подробное исследование этого вопроса, *Верхок* и *Даниэльс* категорически отвергают возможность такой реакции, считая, что образование N_2O_3 идет только по первой формуле.

Исходя из первого уравнения, *Абель* провел количественные определения образования N_2O_3 в зависимости от температуры и давления, пользуясь методом измерения давлений, изменяющихся при взаимодействии NO и NO_2 . Полученные *Абелем* результаты сведены в следующую таблицу:

Давл. в атм.	0°	25°	50°	100°	Давл. в атм.	0°	25°	50°	100°
0,01	1,2	0,35	0,1	0,03	2,5	—	16,5	10,4	2,9
0,05	3,6	1,4	0,5	0,10	4	—	—	13,5	4,3
0,10	5,5	2,4	0,9	0,15	6	—	—	16,5	5,9
0,20	8,0	4,0	1,7	0,25	8	—	—	19,0	7,3
0,40	11,3	6,3	3,0	0,50	10	—	—	—	8,6
0,80	15,6	9,3	5,0	1,0	20	—	—	—	13,5
1,0	—	10,5	5,8	1,2	30	—	—	—	16,9
1,5	—	13,5	7,6	1,8	40	—	—	—	21,1
2,0	—	15,0	9,1	2,4	50	—	—	—	21,9

Примечание: Цифры дают % недиссоциированной N_2O_3 .

Из уравнения:



видно, что увеличение давления и понижение температуры способствуют образованию трехоксида азота, что и подтверждается данными, приведенными в таблице. Из таблицы видно также, что при 25° и атмосферном давлении возможное количество N_2O_3 приблизительно равно 10,5%, но так как всех окислов азота в нитрозных газах при обычных методах сжигания аммиака приблизительно 10%, то, естественно, в нитрозных газах после контактного аппарата при указанной температуре не может быть больше 1% N_2O_3 .

Совершенно недавно константа равновесия:

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

была вновь подвергнута экспериментальному исследованию Верхоком и Даниэльсом, которые изучали ее зависимость от температуры и давления. Эта зависимость была ими выражена следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} K_p &= 2,105 - 45,63 C_{N_2O_3}^{N_2O_3} && \text{при } 25^\circ, \\ K_p &= 5,673 - 79,11 C_{N_2O_3}^{N_2O_3} && \text{при } 35^\circ, \\ K_p &= 6,880 - 196,4 C_{N_2O_3}^{N_2O_3} && \text{при } 45^\circ, \end{aligned}$$

где $C_{N_2O_3}^{N_2O_3}$ — концентрация в молях на литр, вычисленная по парциальным давлениям компонентов нитрозных газов по уравнению:

$$C_{N_2O_3}^{N_2O_3} = \frac{1}{2} (P_{NO} + P_{NO_2} + 2P_{N_2O_3}) \cdot \frac{1}{RT},$$

предполагая при этом, что NO и NO₂ полностью вступили в соединение.

Полученные указанными авторами данные представлены графически на диаграмме (рис. 76).

На диаграмме по оси абсцисс отложены концентрации N₂O₃ в молях на литр, увеличенные в 1000 раз, а по оси ординат — константа равновесия:

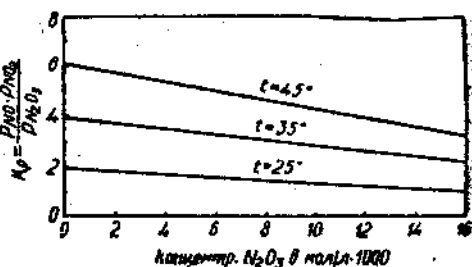
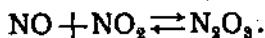


Рис. 76.

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

Таким образом, на основании всех вышеприведенных данных можно полагать, что предел равновесия невелик, но что при всех реакциях, связанных с образованием трехоксида азота, следует принимать во внимание, что окись и двуокись азота находятся в постоянном и исключительно быстром обменном равновесии с трехоксидом азота:



По данным Жилибуа (Jolibois) и Санфурша образование N₂O₃ в смеси нитрозных газов протекает меньше чем в течение 0,1 сек., т. е. почти мгновенно.

Что касается высшего окисла азота, N₂O₅ — азотного ангидрида, то его существование в нитрозных газах, подвергающихся адсорбции, чрезвычайно сомнительно, и почти все исследователи не-

отводят никакой роли N_2O_5 в процессе образования азотной кислоты. *Шпренгер*, а также *Буссе* вообще считают невозможным одновременное присутствие в нитрозных газах окиси азота и азотного ангидрида, так как они мгновенно реагируют друг с другом, давая двуокись азота по уравнению:



А так как в адсорбируемых нитрозных газах всегда находится избыток окиси азота, то рассчитывать на присутствие в них N_2O_5 не приходится.

Заканчивая обзор окислов азота, образующихся в нитрозных газах по выходе из конвертора, и принимая во внимание их взаимодействие, влияние температуры, давления и концентрации на те или другие окислительные процессы, можно процессы, происходящие с нитрозными газами в газовой фазе, представить следующим образом.

После контакта мы имеем исключительно NO. По мере понижения температуры начинается окисление NO в двуокись, и содержание NO_2 в газах возрастает, при чем, однако, равновесие достигается медленно. Одновременно с возрастанием содержания NO_2 возрастает и содержание N_2O_3 , при чем предел равновесия достигается с чрезвычайной быстротой. Предел равновесия достигает своего максимума при эквимолекулярных соотношениях NO и NO_2 .

Дальнейшее окисление N_2O_3 ведет к понижению в газовой фазе содержания N_2O_3 и к возрастанию содержания в ней NO_2 .

Если позволяют температурные условия, то на ряду с указанными процессами, может идти быстрый процесс полимеризации NO_2 в N_2O_4 , при чем могут образоваться весьма значительные количества четырехокси азота.

АБСОРБЦИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА И ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

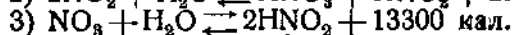
В технической практике при получении окислов азота контактным окислением аммиака, в силу сущности самого процесса, нитрозные газы всегда получаются в сопровождении паров воды, образующейся при реакции; помимо этого в нитрозных газах после контактного аппарата всегда присутствует азот и кислород, вследствие применения для окислительного процесса воздушно-аммиачной смеси.

Горячие, отходящие из конвертора газы должны быть значительно охлаждены для того, чтобы в них могло начаться окисление избытком воздуха окиси азота в двуокись, которой вообще выше 600° не существует, а при 400° в NO_2 переходит не больше 56,7%. Однако, при большей степени охлаждения наряду с окисью и двуокисью азота начинает образовываться продукт их взаимодействия — N_2O_3 и, наконец, продукт полимеризации двуокиси азота, — четырехокись N_2O_4 .

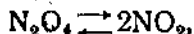
Само собой разумеется, что образование азотной кислоты из окислов азота и паров воды в гомогенной газовой фазе является вполне допустимым. Однако, по данным *Ферстера*, этот процесс не протекает в сколько-нибудь заметных количествах с имеющими техническое значение скоростями.

Таким образом, большая часть окислов азота превращается в азотную кислоту в гетерогенной среде в результате взаимодействия нитрозных газов с водой или слабой кислотой.

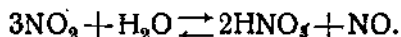
Здесь мыслимо протекание следующих реакций:



Однако, против первой реакции решительно говорят данные работ *Бердика* и *Фрида*, а также и *Тейлора*, которые считают что соединение N_2O_4 является по отношению к воде инертным и что оно вступает в реакцию лишь потому, что в присутствии воды оно диссоциирует на двуокись азота по уравнению:



а уже NO_2 , реагируя с водой, дает азотную кислоту по уравнению:



В пользу такого объяснения говорит отчасти тот факт, что при смешении жидкой N_2O_4 с водой процесс образования HNO_3 протекает с чрезвычайной медленностью и для его ускорения необходимо прибегать к повышению температуры.

Так как скорость диссоциации N_2O_4 чрезвычайно велика, а в процессе абсорбции по существу основным процессом является окисление до NO_2 , то большинство исследователей при расчетах и изучении взаимодействия нитрозных газов с водой и разбавленной HNO_3 исходят из NO_2 , образование которой возможно как по второй формуле, так и по формуле данной *Бердиком* и *Фридом*.

Что касается третьей формулы, то такие исследователи, как *Санфуриш*, *Мосцицкий*, *Маляревский* и другие отводят этой реакции основную роль. Несмотря на то, что количество N_2O_3 в нитрозных газах не превышает 1%, необходимо считаться с тем чрезвычайно важным фактом, что эквимолекулярная смесь NO и NO_2 ведет себя как трехокись азота вследствие чрезвычайной быстроты их соединения при достижении подвижного равновесия, существующего между этими тремя газами, несмотря на незначительное количество N_2O_3 в равновесной смеси, благодаря немедленному пополнению всей поглощенной из смеси трехокси азота. Такая смесь реагирует как трехокись азота, давая с водой азотистую кислоту по вышеприведенному третьему уравнению.

Однако, образующаяся азотистая кислота быстро разлагается. Проф. *Саложников* установил, что азотистая кислота в водном растворе устойчива лишь при температурах ниже нуля. При более

высокой температуре происходит разложение с образованием азотной кислоты и с выделением окиси азота по уравнению:



При этом между HNO_3 и HNO_2 устанавливается своего рода подвижное равновесие, которое по данным *Велля* в зависимости от концентрации HNO_3 имеет следующие соотношения.

Концентр. HNO_3 в молях на л	Концентр. HNO_2 в молях на л	Концентр. HNO_3 в молях на л	Концентр. HNO_2 в молях на л
13,82	1,345	3,824	0,3575
9,429	0,8447	1,296	0,2638
5,165	0,5702	1,050	0,2063

Скорость диссоциации HNO_3 зависит от многих факторов и в том числе от концентрации в растворе HNO_3 и HNO_2 , величины

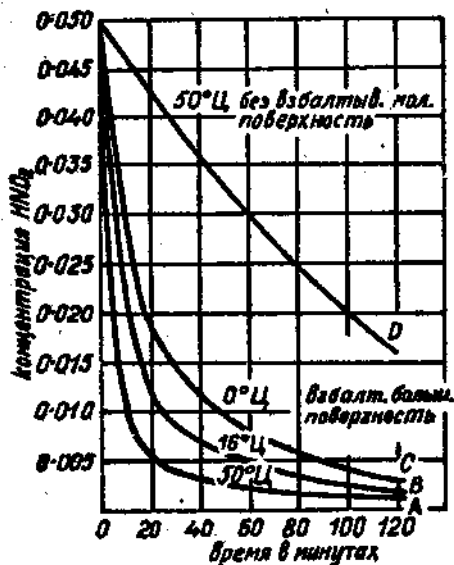


Рис. 77.

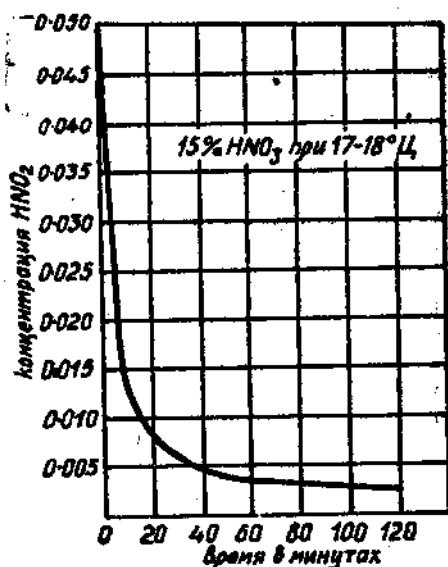


Рис. 78.

поверхности, встряхивания, температуры, избытка воздуха, давления и т. п. Влияние этих факторов были исследованы *Ноксом* и *Рейдом*, и полученные ими данные могут быть иллюстрированы кривыми диаграммы, приведенной на рис. 77. Кривые показывают влияние взбалтывания и величины поверхности при различных температурах, при чем кривая обозначенная на рисунке буквой A относится к 50°, B к 16° и C к 0°.

Что касается кривой *D*, то она относится к разложению, протекающему при 50° без взбалтывания и при малой поверхности.

На рис. 78 дана кривая скорости разложения в присутствии 15%-ного раствора HNO_3 при $17-18^\circ$.

Что касается влияния взбалтывания и поверхности на скорость разложения HNO_3 , то они даны на диаграмме, приведенной на рис. 79, где кривая *A* — соответствует разложению без взбалтывания при наличии большой поверхности соприкосновения с газовой фазой, кривая *B* — при взбалтывании и большой поверхности, и, наконец, кривая *C* отвечает разложению без взбалтывания и при малой поверхности соприкосновения.

Из этих диаграмм видно, что с повышением температуры скорость распада азотной кислоты значительно возрастает, что, ко-

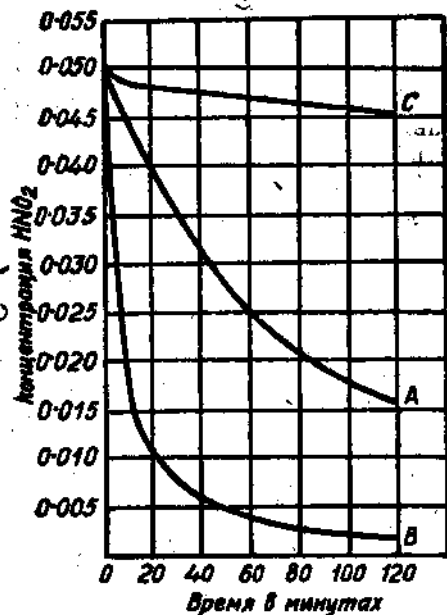


Рис. 79.

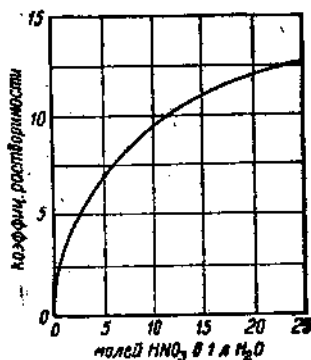


Рис. 80.

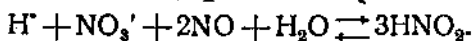
нечно, и следовало ожидать вследствие эндотермичности реакции.

Увеличение поверхности, а также и концентрации азотной кислоты способствует ускорению разложения. Однако, *Бринер* и *Дюран* показали, что уже и в водных растворах разложение азотистой кислоты достаточно велико. Так, например, при 0° максимальная концентрация HNO_2 в водном растворе равна 0,185N или около 8,8% по весу. Распад в кислой среде значительно повышается.

Чрезвычайно интересно отметить, что в результате соприкосновения окиси азота с азотной кислотой, как показал профессор *Саноженков*, последняя восстанавливается до азотистой кислоты. Процесс восстановления протекает в жидкой фазе и поэтому прежде всего приходится остановиться на зависимости растворимости NO

от концентрации HNO_3 . Эта зависимость показана на диаграмме (рис. 80).

Недавно Ганс Боде изучал восстановление азотной кислоты окисью азота, измеряя изменение давления NO над жидкой фазой и определяя содержание в ней HNO_3 и образовавшейся HNO_2 . Он установил, что реакция является обратимой и протекает по уравнению:



Так как при протекании реакции концентрация H_2O изменяется чрезвычайно мало, то этот фактор при всех подсчетах не учитывался.

Он рассматривал HNO_2 , как не диссоциированную, а так как коэффициент неэлектролита при незначительных концентрациях мало отличается от единицы, то константа равновесия может быть выражена формулой:

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

где f — представляет из себя коэффициент активности HNO_2 , а концентрации даны в молях на литр и давление в атмосферах.

Для отдельных величин соответственно изменяющимся температурам и парциальному давлению p_{NO} мы получаем значения, подставляя которые в приведенные формулы, будем иметь следующие величины для K_p .

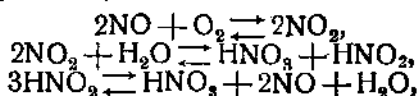
T абс.	p_{NO}	$[\text{HNO}_2]$	$[\text{HNO}_3]$	f	K_p	K_p средняя
238	0,43	0,136	0,955	0,710	31,8	} $K_{298} = 29,4$
298	0,344	0,123	0,959	0,710	29,2	
298	0,561	0,1035	0,465	0,740	28,8	
298	0,671	0,0556	0,231	0,780	28,1	
298	0,759	0,0397	0,112	0,825	28,8	
308	0,552	0,0835	0,472	0,740	52,0	} $K_{308} = 51,0$
308	0,328	0,0604	0,480	0,740	51,6	
308	0,64	0,0614	0,230	0,780	50,5	
308	0,328	0,394	0,237	0,780	49,1	
318	0,647	0,0308	0,233	0,775	86,2	} $K_{318} = 80,0$
318	0,296	0,0310	0,240	0,775	82,8	
318	0,736	0,0375	0,113	0,825	77,5	
318	0,346	0,0235	0,117	0,825	74,1	

Не трудно понять, что восстановление азотной кислоты окисью азота имеет большое значение в процессе адсорбции окислов азота, задерживая образование азотной кислоты и вызывая ее повторную регенерацию в азотистую кислоту.

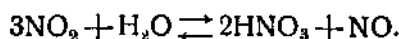
Брикер и Дюран показали, что уменьшение давления и повышение температуры благоприятствуют диссоциации HNO_2 .

Таким образом, на основании вышеизложенного, можно считать, что образование азотной кислоты может протекать, во-первых,

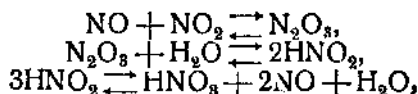
в результате следующих реакций:



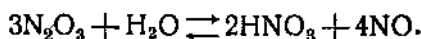
или, суммируя 2 последних реакции:



Во-вторых, HNO_2 может образоваться в результате взаимодействия, между окисью и двуокисью азота:

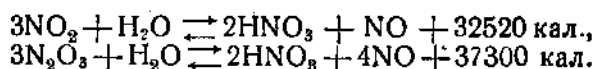


или, суммируя две последних реакции:



Само собой разумеется, во всех циклах образующаяся окись азота NO вновь окислится до NO_2 и N_2O_3 .

Из суммарных реакций:



видно, что в первом случае поглощается $\frac{2}{3}$ окислов азота с образованием азотной кислоты, а $\frac{1}{3}$ вновь выделяется в виде NO , требующего дальнейшего окисления.

В этом случае теоретически достаточно 4-х циклов попеременного поглощения и окисления окислов азота для перевода 98,5% их от первоначального количества в азотную кислоту.

В первом цикле поглощается $\frac{2}{3}$ окислов азота, во втором цикле поглощается снова $\frac{2}{3}$ выделившейся $\frac{1}{3}$ от первого цикла и т. д., т. е.

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

Во втором случае, когда образование азотной кислоты проходит через азотистый ангидрид, $\frac{1}{3}$ молекул NO_2 , взятых для реакции, превращается в азотную кислоту, а $\frac{2}{3}$ выделяются вновь в виде окисей азота.

В этом случае для получения теоретического выхода в 98,2% необходимо, чтобы процесс прошел 10 последовательных циклов:

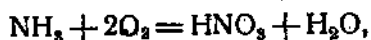
$$\frac{1}{3} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2}{3}\right) + \frac{1}{3} \left(\frac{2}{3}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{2}{3}\right)^3 + \dots + \frac{1}{3} \left(\frac{2}{3}\right)^9 = 0,982 \text{ или } 98,2\%.$$

Таким образом, число циклов во втором случае в 2,5 раза больше чем в первом. Однако, необходимо принять во внимание, что для окисления целиком NO в NO_2 , как этого требует первый процесс, нужно значительно большее время, чем для окисления только до N_2O_3 , которое, все время уходя из сферы реакции окис-

ления, значительно смещает процесс в сторону увеличенных скоростей образования NO_2 и, повидимому, обе реакции надо считать равноценными.

Но теоретическое количество циклов, в виду невозможности добиться полного поглощения окислов азота, а тем более полного окисления их после каждого цикла, должно быть увеличено во много раз.

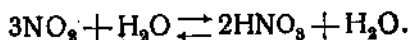
При сжигании аммиака в контактном процессе образуется вода, и предельная теоретически возможная крепость азотной кислоты предопределяется брутто-реакцией:



т. е. она равна:

$$\frac{63 \cdot 100}{18 + 63} = 77,8\%.$$

Хотя, однако, возможно удалить часть воды из процесса без значительных потерь окислов азота, но все же не это предопределяет предельную крепость, так как основным фактором, определяющим предельную концентрацию, является равновесное состояние двуокиси азота и кислоты:



Реакция протекает чрезвычайно быстро, доходя почти до конца, если поглощение окислов азота ведется водой или азотной кислотой слабых концентраций.

Как показали *Люис* и *Эдгар*, если в качестве поглотителя взята 1,1%-ная HNO_3 , то парциальное давление NO_2 над жидкой фазой равно всего 0,00001 атм. при общем давлении окиси азота равным 1 атм.

Совершенно другая картина получается, если в качестве поглотителя брать более или менее концентрированную кислоту. Так, например, согласно данным *Ферстера*, если взять 65,3%-ную HNO_3 , то давление двуокиси над ней равно 1 атм., а парциальное давление NO равно 0,0000001 атм.

Этим легко объяснить причину невозможности получения концентрированной кислоты при обычных условиях, т. е. при атмосферном давлении и нормальной температуре.

Замедление реакции образования концентрированной азотной кислоты объясняется существованием гидратов: $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с 77,8% HNO_3 и $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с 53,8% HNO_3 .

Константы равновесия для этой реакции были определены *Бердиком* и *Фридом*. Они рассматривали константу равновесия:

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

как произведение двух частных констант:

$$K_p = K'_p \cdot K''_p,$$

где

$$K'_p = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^2} \quad \text{и} \quad K''_p = \frac{p_{\text{HNO}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Поскольку для определенных температур и состава газа парциальные давления паров HNO_2 и H_2O постоянны, можно считать, что и K''_p при этих условиях будет величиной постоянной.

Следовательно, $K_p = K'_p \cdot \text{Const}$.

Значения

$$\lg K'_p = \lg \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^2} \quad \text{и} \quad \lg K''_p = \lg \frac{p_{\text{HNO}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

согласно данным Бёрдика и Фрида сведены в следующую таблицу

Концентрация HNO_2	$\lg K'_p$				$\lg K''_p$		
	10°	25°	50°	75°	25°	50°	75°
5,9	—	—	5,97	5,14	—	—	—
11,50	7,33	6,59	5,65	4,57	—	—	—
27,7	6,99	5,62	4,40	3,53	—	—	—
24,7	—	5,37	4,20*	3,17*	-7,77	-6,75	-5,66
31,4	5,61	4,64	3,38	2,46	—	—	—
33,8	—	4,34*	3,18*	2,19*	-6,75	-5,65	-4,66
40,2	4,67	3,70*	2,58*	1,63*	-5,91	-4,86	-3,97
45,1	—	3,20*	2,10*	1,18*	-5,52	-4,44	-3,50
49,4	3,65	2,75*	1,67*	0,77	-5,12	-3,93	-3,11
57,8	2,46	1,77	0,90	—	—	—	—
69,9	—	-0,13	-0,69	-1,12	-2,12	-1,69	-1,27

Звездочкой в таблице обозначены вычисленные значения.

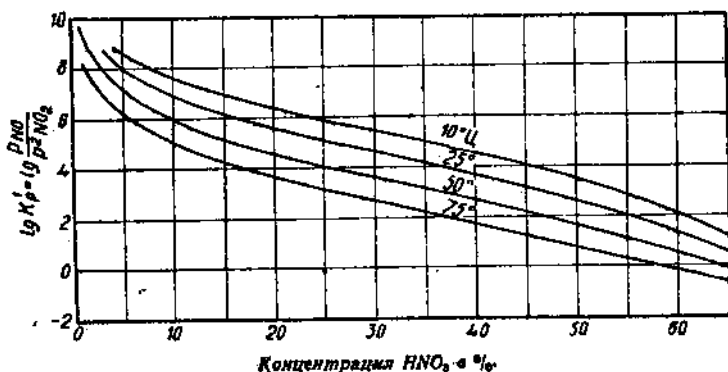


Рис. 81. Изменение логарифма константы K'_p в зависимости от концентрации HNO_2 и температуры по Бёрдику и Фриду.

Нанося данные этой таблицы графически, мы получим диаграммы изменения $\lg K'_p$ (рис. 81) и $\lg K''_p$ (рис. 82) в зависимости от изменения концентрации кислоты и температуры.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОТЕКАНИЕ АБСОРБЦИИ

Основными факторами, влияющими на протекание абсорбционного процесса, на полноту поглощения окислов азота и скорость превращения их в HNO_3 , являются: 1) температура, 2) концентрация кислоты в поглощающей жидкости, 3) концентрация и состав

нитрозных газов, 4) величина поверхности соприкосновения газовой и жидкой фазы, 5) количество поглощающей жидкости, 6) давление и 7) скорость газов.

В абсорбционном процессе, каждый из этих факторов заслуживает особого внимания, и потому необходимо остановиться на каждом из них в отдельности.

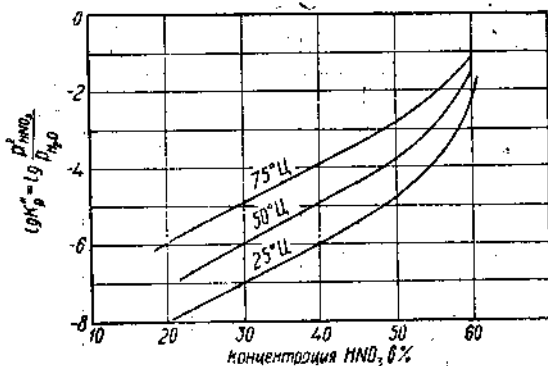


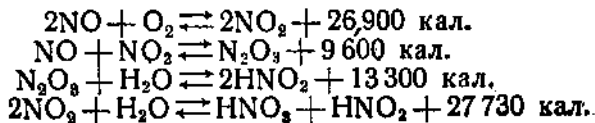
Рис. 82. Изменение логарифма константы K''_p в зависимости от концентрации HNO_3 и t -ры по Бердику и Фрилу.

1. Влияние температуры

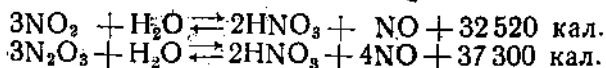
Поскольку абсорбционный процесс, в производстве азотной кислоты чередуется с процессом окисления окиси азота, выделяющейся в результате поглощения нитрозных газов, то единственной реакцией, на которую отрицательно влияет понижение температуры, является эндотермическая реакция разложения азотистой кислоты, протекающая по уравнению:



Все остальные реакции, происходящие при образовании азотной кислоты, являются экзотермическими и предел их равновесия сдвигается в благоприятную для образования азотной кислоты сторону при понижении температуры, как это видно из следующих уравнений:



Экзотермичны также и суммарные реакции:



Особенно ясно выявляется влияние температуры на поглощение окислов азота при повышении концентрации азотной кислоты в поглощающей жидкости. Если при низких концентрациях влияние температуры сказывается, относительно мало, то при концентрациях азотной кислоты в 40% и выше процент поглощения NO_2 из нитрозного газа, содержащего 2% двуокиси азота, и превращение NO_2 в азотную кислоту с повышением температуры, как это видно из диаграммы (рис. 83), стремительно падает. Влияние температуры

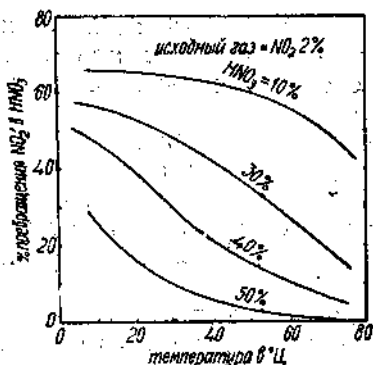


Рис. 83. Влияние температуры и концентрации HNO_3 на % превращения NO_2 в HNO_3 по Берлику и Фриду.

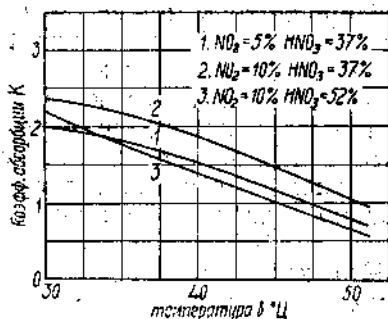


Рис. 84. Влияние температуры на скорость абсорбции NO_2 кислотой по Партингтону и Паркеру. K — число футов NO_2 , абсорбируемое в 1 мин. 1 кв. футом поверхности кислоты (насадки).

сказывается и на скорости абсорбции NO_2 кислотой, как это видно из диаграммы (рис. 84).

Таким образом, в условиях работы абсорбционных установок, где практически можно считать скорость газов и время пребывания в абсорбционном объеме постоянными, повышение температуры, при которой протекает абсорбционный процесс, должно вести к снижению концентрации образующейся азотной кислоты. Как на пример такого влияния температуры протекания абсорбционного процесса на концентрацию образующейся азотной кислоты, можно указать на влияние охлаждения нитрозных газов перед поступлением их в поглотительные башни при постоянном токе воды и при постоянной скорости газового потока, как это видно из следующих данных:

°C	Конечная концентрация HNO ₃ в %
25 — 30°	54,2
37 — 40°	53,2
45 — 52°	50,0
55 — 60°	44,6

Как видно из приведенных данных, понижение температуры на 30° повышает концентрацию азотной кислоты на 10%.

В другом случае результат повышения температуры газов не менее показателен:

°C	Концентрация HNO ₃ в %
40°	45
70°	30

Заводские данные подтверждают необходимость не выходить в абсорбционном процессе за пределы 40°, так как повышение температуры процесса выше 40° дает особенно сильное снижение концентрации азотной кислоты.

Охлаждение газов и поглощающей жидкости ниже 15—20°, хотя и дает некоторое повышение концентрации получающейся азотной кислоты, но, однако, это повышение концентрации не пропорционально степени охлаждения и очень сильно от него отстает; поэтому охлаждение ниже 15—20° экономически не оправдывается.

Что касается методов охлаждения реагентов в абсорбционном процессе, то охлаждение газов при передвижении их из башни в башню применяется очень редко. Большей частью охлаждают орошающую, циркулирующую кислоту каждый раз перед поступлением ее в поглотительную аппаратуру. Такое охлаждение производится в холодильниках орошаемых водой. Охлаждение же газа происходит естественным путем при соприкосновении его с циркулирующей охлажденной поглощающей жидкостью. Основная причина отказа от непосредственного охлаждения нитрозных газов в абсорбционном процессе заключается в малом коэффициенте теплопередачи газов по сравнению с жидкостью. Так нитрозные газы имеют $K=5-10$ б. кал. с квадратного метра холодильника в час, в то время как для жидкостей теплопередача составляет от 800 до 2000 б. кал./м²/час. Таким образом газовые холодильники для эффективности их работы должны обладать чрезвычайно большими размерами, что в техническом отношении невыгодно. Более простым методом охлаждения газов является приведение газов в соприкосновение с охлажденной жидкостью в абсорбционных установках, где по существу поглотительного процесса требуются возможно большие поверхности соприкосновения. Само собой разумеется, что предварительное охлаждение нитрозных газов до поступления их в поглотительную установку является совершенно неизбежным.

Необходимость применения охлаждения в абсорбционном процессе видна из следующего примера.

Мы уже указывали, что процессы окисления при переходе низших окислов азота в высшие, как и процессы поглощения нитрозных газов с превращением их в азотную кислоту, — являются процессами экзотермическими.

Допустим, что в нитрозном газе, выходящем из конвертора с 10% NO, окисление окиси азота в NO₂ протекает полностью. Эта реакция перехода NO в NO₂ сопровождается выделением 13450 кал, на 1 моль.

Так как при 10% NO объем газов в молях в конце процесса составит $10 \cdot \frac{95}{100} = 9,5$ молей и так как средняя теплоемкость их равна 7,16, то повышение температуры t выразится:

$$t = \frac{Q}{cv} = \frac{13450}{9,5 \cdot 7,16} \cong 200^\circ,$$

т. е. повышение температуры газов теоретически могло бы достигнуть 200°, если бы не принимались меры охлаждения. Если же принять во внимание и тепло, выделяющееся при образовании HNO₃, то станет понятной необходимость поддержания температурного режима абсорбционного процесса в строго определенных условиях.

Само собой разумеется, что интенсивность охлаждения компонентов абсорбционного процесса должна быть с особенной тщательностью обеспечена в первых абсорберах, где наиболее интенсивно протекают как процессы окисления, так и процессы поглощения окислов азота с превращением их в азотную кислоту. Для того, чтобы это положение стало еще более наглядным, следует остановиться на выделении тепла в поглотительной установке при 92%-ной абсорбции, которое мы имеем на 1 т сжигаемого NH₃ в сутки.

Наименование аппарата	Количество выделяющегося тепла в б. кал.
Газовые холодильники .	56000
1-ая башня	56500
2-ая	125.0
3-ья	945.0
4-ая	4700
5-ая	2700
6-ая	2000

В соответствии с этим, если мы возьмем холодильники, сделанные из V2A, то при каждом из указанных абсорбционных аппаратов необходима установка холодильника с указанными в нижеприведенной таблице поверхностью охлаждения и количеством воды в м³ на 1 т сожженного в сутки аммиака:

Наименование аппарата	Поверхность холодиль- ника в м^2	Необходимое количество охла- ждающей воды в м^3
Газовые холодильники	28,8	1,8
1-ая башня	9,6	7,0
2-ая "	7,2	7,0
3-ья "	4,8	6,2
4-ая "	2,4	2,3
5-ая "	2,4	2,3
6-ая "	2,4	2,3

Если бы вместо V2A в качестве материала для устройства холодильников мы брали бы ферро-силиций, то поверхность холодильников, вследствие худшей теплопередачи ферро-силиция по сравнению с V2A, пришлось бы несколько увеличить, как это и видно из следующей таблицы:

Наименование аппарата	Поверхность холодильников из ферро-силиция в м^2
1-ая башня	10,6
2-ая "	8,0
3-ья "	5,4
4-ая "	2,8
5-ая "	2,8
6-ая "	2,8

В приведенной таблице газовые холодильники в составе аппаратуры не указаны, так как они попрежнему делаются из стали V2A, и поэтому их размеры остаются неизменными и равными $28,8 \text{ м}^2$ на 1 т сжигаемого аммиака в сутки.

Таким образом, по подсчету для газовых холодильников из V2A необходимо на 1 т сжигаемого аммиака поверхность около 30 м^2 .

Для кислотных холодильников на 1 т сжигаемого аммиака, при устройстве холодильника из V2A необходимо поверхность 28 м^2 , а для холодильника из ферро-силиция $33,5 \text{ м}^2$.

Однако, по данным Уде для максимального обеспечения абсорбционного процесса берется для кислотных холодильников из стали V2A поверхность в 36 м^2 , из ферро-силиция — 48 м^2 .

Можно отметить следующие типы кислотных холодильников, применяющихся в промышленности:

а. Оросительный тип. В холодильниках этого типа соблюдается принцип противотока. Кислота проходит по секциям холодильника, поднимаясь снизу вверх, а сверху разбрызгивается вода, как это показано на рис. 85.

б. Холодильник из двойных труб состоит из внутренней трубы меньшего диаметра, по которой течет кислота, и внешней трубы большего диаметра, по кольцевому пространству которой между

кислотной трубой и оболочкой внешней трубы в противоположном направлении и навстречу кислоте течет охлаждающая вода. Таким образом, принцип противотока здесь сохранен полностью. Схематическое изображение такого холодильника представлено на рис. 86.

с. Наконец, часто встречающейся на азотнокислотных установках, *холодильник погруженного типа*, по своему устройству мало отличается от холо-

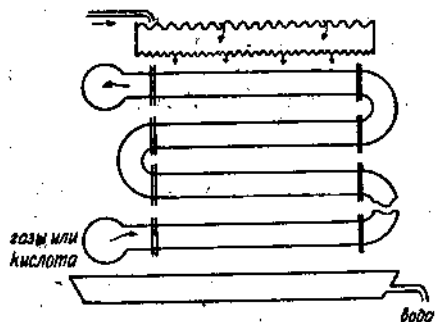


Рис. 85.

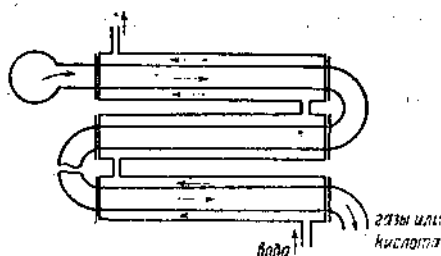


Рис. 86.

дильника оросительного типа только тем, что в первом типе происходит орошение холодильника сверху, а в погруженном типе весь он находится в ящике с водой, движущейся по принципу противотока.

Один из таких холодильников из *ацидура* представлен на рис. 87.

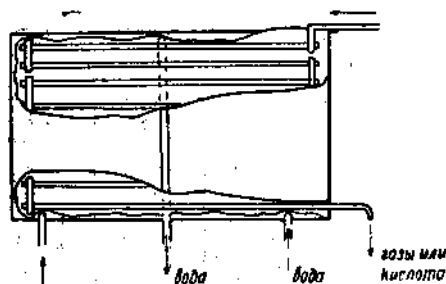


Рис. 87.

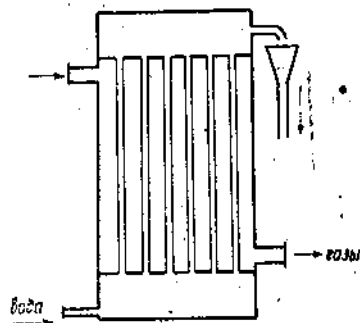


Рис. 88.

Для охлаждения нитрозных газов после парового котла и для охлаждения их до нужной для абсорбционного процесса температуры в последнее время применяются все чаще трубчатые холодильники, устройство которых схематически показано на рис. 88. В такого рода холодильниках газы проходят между трубками сверху вниз, а вода идет снизу вверх по трубам и, таким образом, и здесь сохраняется принцип противотока.

Газовые холодильники такого типа изготовляют из ферро-силиция и алюминия.

В установках *Паулинга* вместо устройства холодильников обычного типа ставится башня с насадкой, в которой газ проходит снизу вверх, встречая на своем пути орошающую башню холодную кислоту, крепость которой держится около 30%. В этом случае разложение HNO_3 незначительно и объем холодильника может быть уменьшен в 2—3 раза, вследствие большого коэффициента теплопередачи при соприкосновении горячих газов с холодной слабой кислотой. Объем башни на 1 т сжигаемого в сутки NH_3 приблизительно равен 6—8 м³; объем насадки около 2 м³.

2. Влияние состава и концентрации нитрозных газов

Из приведенных выше данных *Бердика* и *Фрида* видно, что чем выше концентрация окислов азота, тем большая концентрация азотной кислоты может быть достигнута в конечном продукте и тем больший % окислов азота можно превратить в HNO_3 .

Данные *Бердика* и *Фрида* дают возможность определить степень абсорбции высших окислов (NO_2) в зависимости от концентрации газов и поглощающей кислоты.

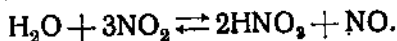
Если в исходном газе NO полностью окислено в NO_2 , то зависимость абсорбции двуокиси азота от ее концентрации и от крепости поглощающей азотной кислоты, выраженной в % при 25°, может быть представлена следующей таблицей.

Креп. HNO_3 в %	Содержание NO_2 в газе в %							
	0,1	1	2	4	6	8	10	20
5	0,850	0,965	0,980	0,985	0,986	0,991	0,993	0,995
10	0,705	0,925	0,955	0,970	0,976	0,980	0,985	0,990
20	0,399	0,825	0,890	0,931	0,946	0,955	0,963	0,975
30	0,114	0,645	0,775	0,845	0,877	0,900	0,914	0,941
40	0,015	0,45	0,531	0,652	0,731	0,765	0,790	0,865
50	—	0,075	0,144	0,312	0,399	0,461	0,515	0,630
60	—	0,003	0,015	0,039	0,062	0,082	0,102	0,102

Данные таблицы иллюстрируются диаграммой, приведенной на рис. 89.

Из таблицы и кривых, иллюстрирующих графически приведенные в таблице данные, видно, что при низких концентрациях азотной кислоты, даже незначительное повышение концентрации двуокиси азота резко повышает степень поглощения.

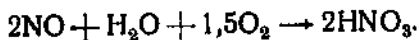
Но, начиная от 3—5%-ного содержания NO_2 , всякое увеличение концентрации NO_2 лишь незначительно повышает абсорбцию. Во всяком случае, при увеличении концентрации NO_2 увеличивается и ее поглощение. Однако, увеличению концентрации NO_2 ставится предел возможным составом воздушно аммиачной смеси, который после конденсации паров воды не превышает 10% при пересчете на NO . При рассмотрении процессов абсорбции необходимо не упускать из вида, что при поглощении высших окислов азота, часть их снова выделяется в виде окислов азота по уравнению:



Таким образом, общее количество окислов азота, подлежащее окислению, будет равно:

$$1 + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^3 = 1,5,$$

т. е. должно быть окислено в 1,5 раза больше первоначального количества окислов азота, вступающих в абсорбционную установку, для чего необходим добавочный кислород, количество которого не трудно определить из уравнения:



Пренебрегая засосом воздуха и уменьшением объема, соотношение между кислородом, необходимым для окисления и первоначальным количеством NO можно выразить алгебраическим уравнением:

$$b = 1,5a + c,$$

где c избыток кислорода против теоретически необходимого для всего процесса окисления и абсорбции, b и a соответственно количества кислорода и окиси азота, взятые в объемных отношениях.

Излишек кислорода обычно колеблется от 3 до 6% от теоретически необходимого.

Соотношение между степенью окисления и абсорбцией по отдельным абсорбционным аппаратам можно характеризовать при 90%-ном поглощении окислов, следующими данными:

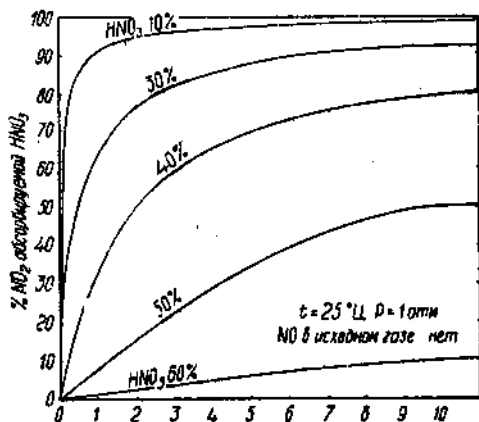


Рис. 89. Степень абсорбции NO_2 растворами HNO_3 при достижении равновесия в зависимости от концентрации NO_2 и HNO_3 по Бердику и Фриду.

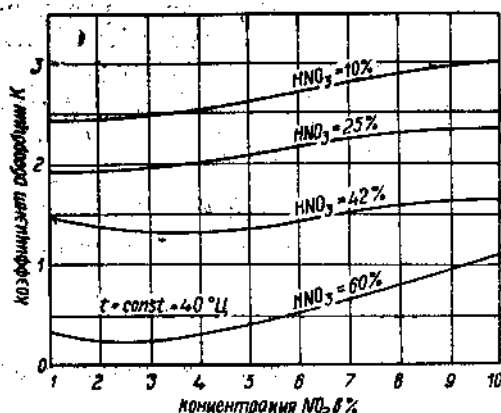


Рис. 90. Влияние концентрации NO_2 и HNO_3 на скорость абсорбции по Партингтону и Паркеру. K — число фунтов NO_2 , абсорбированное в 1 минуту 1 кв. фут поверхности кислоты (насадки).

вами, скорость окисления газов больше скорости абсорбции их в начале абсорбционного процесса, но затем с уменьшением парциальных давлений NO , NO_2 скорость окисления становится меньше скорости поглощения.

Если принять количество окислов азота в каждой башне за 100, то при 91%-ном поглощении и при объеме абсорбционного пространства около 70 м^3 , рассчитанного на 1 т сжигаемого NH_3 при составе исходного газа, характеризуемого отношением:

$$\frac{\text{NO}}{\text{NO}_2} = \frac{81,7}{18,3},$$

получим следующие соотношения между NO и NO_2 :

Абсорбционные аппараты	Отношение NO к NO_2 в %
1-ый холодильник	38,6/61,4
2-ой "	43,1/56,9
1-ая башня	45,6/54,4
2-ая "	49,9/50,1
3-ья "	51,5/48,5
4-ая "	
5-ая "	60,4/39,4
6-ая "	78,3/21,7

Изменения состава газа, приведенные в этой таблице иллюстрируются диаграммой, приведенной на рис. 91.

Наименование аппарата	% окисления NO	% абсорбции NO_2
Газов. холодильник	10,0	3,9
1 башня	56,2	24,5
2 башня	12,1	36,8
3 башня	11,6	17,1
4 башня	5,4	10,2
5 башня	3,4	4,9
6 башня	1,3	2,6
	100,0	100,0

Из этих данных видно, что в начале процесса абсорбция отстает от окисления, а в конце, начиная с 4-й башни, наоборот, окисление начинает отставать от абсорбции. Иными словами,

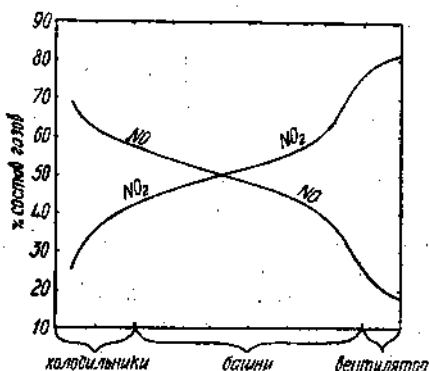


Рис. 91. Соотношение между NO и NO_2 по башням.

Понижение концентрации нитрозных газов, как это легко вывести из вышесказанного, естественно понижает возможную концентрацию азотной кислоты.

Так, например, *Кох* и *Ферстер* при пропускании смеси нитрозных газов с воздухом через воду при постоянной скорости газового потока и при постоянной температуре 15° в зависимости от содержания NO_2 , выраженного в объемных %, получали следующие концентрации:

Концентрация NO_2 в % по объему . . .	1	2	5	7	8	15
Концентрация HNO_3 в %	46	52	55	58	60	68

Из приведенных данных видно, что при содержании в газе 1% NO_2 можно было получить за то же время максимальную концентрацию HNO_3 в 46%, а при 17% NO_2 — до 68%.

Низкая концентрация нитрозных газов, помимо невозможности получить азотную кислоту нужной крепости, приводит еще и к потерям ее, вследствие насыщения инертных газов парами кислоты, уносимой газовым потоком в виде кислотного тумана, который трудно уловить и сконденсировать. Из практики известно, что абсорбционный объем, приходящийся на 1 т сжигаемого в сутки аммиака, при пользовании башнями в качестве абсорбционных аппаратов и при поглощении равном 98%, составляет около 200 м³.

Из этих 200 м³ на поглощение первых 75% всех окислов азота приходится около 40 м³, а на остальные 25% приходится объем в 4 раза больший, вследствие уменьшения концентрации нитрозных газов в 3 раза.

На понижение концентрации азотной кислоты действует также восстановительное действие присутствующей в нитрозных газах окиси азота. Чем больше NO в газе, тем больше и разложение азотной кислоты. Отсюда возникает стремление достигнуть возможно большего окисления образующейся окиси азота. В практике некоторых заводов с целью повышения скорости окисления NO вводится большой избыток кислорода путем добавки к воздуху чистого кислорода. Это дает возможность повышения степени абсорбции на 2—3%.

3. Влияние концентрации азотной кислоты на поглощение ею окислов азота

Стремление к возможно полному поглощению нитрозных газов заставляет создавать такие условия орошения в абсорбционных аппаратах, которые обеспечивали бы полную абсорбции. На протяжении нашего ознакомления с факторами, влияющими на полноту поглощения окислов азота жидкой фазой, мы уже не раз имели случай познакомиться с тем, что с повышением концентрации поглощающей жидкости ее абсорбционные свойства резко падают. Особенно это относится к слабым концентрациям нитрозных газов. Последнее обстоятельство заставляет в абсорбцион-

ных установках башенного типа последнюю по ходу газа башню орошать наиболее слабой кислотой. Влияние концентрации азотной кислоты и окислов азота на поглощение наглядно видно из диаграммы, приведенной на рис. 92.

Наибольшая концентрация азотной кислоты, которую можно получить поглощением окислов азота и превращением их в HNO_3 , соответствует 63,2% ее содержания в растворе.

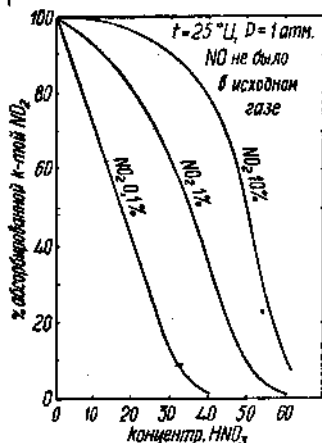


Рис. 92. Степень абсорбции NO_2 кислотой по Бёрдику, при достижении равновесия.

При больших крепостях азотной кислоты NO_2 просто растворяется в ней, образуя желтый раствор, из которого двуокись азота легко удаляется простым продуванием воздуха. При уменьшении концентрации в окислах азота снижается и предельная достижимая концентрация получаемой азотной кислоты. При чем вообще, как правило, можно отметить, что чем крепче поглощающая кислота, тем медленнее протекает процесс абсорбции окислов азота. Наиболее быстро они поглощаются водой. При достижении концентрации азотной кислоты выше 30—40% скорость поглощения быстро падает.

Либлинсон считает, что скорость поглощения NO_2 пропорциональна количеству свободной воды в поглощающей жидкости; гидратная вода также способна к абсорбции, которая, однако, протекает значительно медленнее. Скорость абсорбции окислов азота Либлинсон выражает уравнением:

$$\frac{dy}{dt} = K_2 \left(C - \frac{y}{2} - 2y + 2\alpha y \right) = K_2 [C - (2,5 - 2\alpha)y],$$

в котором y — количество образовавшейся HNO_3 , K_2 — скорость поглощения NO_2 чистой водой, C — начальное количество воды в молях, $\frac{y}{2}$ — вода, связываемая реакцией образования HNO_3 , $2y$ — гидратная вода, α — коэффициент пропорциональности, численно меньший единицы, $2\alpha y$ — скорость поглощения NO_2 гидратной водой.

Это уравнение дает только качественную характеристику, поскольку не имеется конкретных значений для K_2 , но из него видно, что чем меньше содержание HNO_3 в поглощающей жидкости, т. е. чем больше содержание в ней свободной воды, тем скорость поглощения окислов азота больше. Вследствие этого необходимо строить орошение абсорбционных аппаратов по принципу противотока, т. е. при башенном способе поглощения в последнюю башню, в которую поступают газы со слабой концентрацией окислов азота, в качестве орошающей жидкости подается вода,

а в первую башню, куда поступают газы с наибольшей концентрацией окислов азота, подается наиболее крепкая кислота.

Так, например, при 6 башнях получается примерно следующее распределение концентраций азотной кислоты.

Наименование аппарата	Концентрация HNO_3 в %
Газовый холодильник .	10—15
1-ая башня	50
2-ая	46
3-ья	35
4-ая	24
5-ая	16
6-ая	8

Иногда концентрация кислоты по отдельным абсорбционным аппаратам регулируется несколько иначе, а именно:

Наименование аппарата	Концетр. исходной HNO_3 в %
Газовый холодильник .	20
1-ая башня	44
2-ая	50
3-ья	35
4-ая	18
5-ая	12
6-ая	7

. В этом случае кислота из 3-ей башни поступает в первую и уже из нее подается во вторую, из которой и получается готовый фабрикат.

Указанное распределение концентраций кислот почти пропорционально распределению нитрозных газов в отдельных абсорбционных аппаратах. Так, например, при 91 %-ной абсорбции при 6 башнях концентрация нитрозных газов в пересчете на NO_2 по отдельным аппаратам будет следующая.

	Объемные %/о/о
По выходе из контактного аппарата .	9,4
После газового холодильника	9,05
" 1 башни	6,97
" 2	3,90
" 3	2,35
" 4	1,50
" 5	1,05
" 6	0,80

Получение кислоты выше 50% технически и экономически не оправдывает себя, так как это связано с значительным увеличением абсорбционных объемов и сильно повышает потери.

4. Влияние поверхности соприкосновения газовой и жидкой фаз

Вопросами абсорбции окислов азота в поглотительных башнях занимались многие ученые и в этом числе *Тейлор, Гайне, Кулидж, Мосцицкий* и другие. Работы *Мосцицкого* дали целый ряд весьма интересных практических результатов и потому заслуживают того, чтобы на них несколько остановиться. Свои лабораторные исследования *Мосцицкий* проводил в стеклянной цилиндрической башне высотой 3 м при внутреннем диаметре 20 см. При этом между количеством v , поверхностью действующей башенной насадки s , состоящей из мелкого кварца и выраженной в m^2 и высотой насадки h , он установил следующую зависимость:

$$v = 1,1 \cdot s \cdot h,$$

которой по мнению *Мосцицкого* можно придерживаться для правильного функционирования башен, определяемого полнотой поглощения и отсутствием окислов азота в выходных газах.

Необходимый объем орошающей жидкости должен быть равен в среднем приблизительно 11% активного пространства насадки. Вода протекает через зону поглощения приблизительно со скоростью 125 см/сек, т. е. каждый m^3 насадки требует 12К литров орошающей жидкости, где К представляет отношение свободного объема тела насадки к общему абсорбционному объему. В данном случае $K = 0,5$, что дает 0,68 л. Данные исследования определяют эту величину в 0,67 л.

Вообще можно сказать, что орошение башен должно быть так организовано, чтобы через 1 m^3 насадки протекало не меньше 0,7 л/сек. орошающей жидкости (для мелкой кварцевой насадки).

Насадка постоянно задерживает значительное количество орошающей жидкости, что можно ясно видеть из таблицы:

Время от момента вытекания воды — в минутах	Свободно прошедшая башню вода в л	Задержанная в башне вода в л	Задержанная 1 m^3 насадки вода в cm^3
1	7,2	4,8	53
2	1,9	2,90	32
3	0,5	2,40	26
4	0,2	2,20	24
6	0,13	2,00	23
9	0,17	1,88	22
15	0,12	1,68	21
25	0,20	1,68	19
	10,42		

Соприкосновение орошающей жидкости с газами осуществляется при помощи насадки, по которой стекает жидкость тонким слоем

и в промежутках которой навстречу току жидкости движется газ. Так как образование азотной кислоты проходит через ряд стадий, связанных с растворением в орошающей жидкости HNO_2 и HNO , и с разложением последней с выделением окиси азота и повторным окислением ее, то при выборе насадки, ее размера, поверхности и формы, все эти процессы необходимо принимать во внимание. Так как количество абсорбируемых окислов будет пропорционально поверхности соприкосновения нитрозных газов с жидкой фазой, а степень окисления NO в NO_2 пропорционально свободному объему, занимаемому газовой фазой, то основным требованием предъявляемым к насадке, является наличие максимального объема, остающегося при заполнении башни насадкой при одновременной максимальной поверхности насадки. Это условие обеспечивает и надлежащую величину поверхности соприкосновения газа и орошающей жидкости и надлежащий свободный, остающийся при заполнении насадкой объем, необходимый для окисления NO в NO_2 .

Вебб дает следующую характеристику насадки в зависимости от ее формы, приводя для каждого типа насадки величину орошаемой поверхности в м^2 на 1 м^3 насадки и свободный объем, выраженный в % от общего объема.

Форма насадки	Орошаемая поверхность в м^2 на 1 м^3 насадки	Свободный объем в % от общего объема
1. Цилиндрики $10 \times 10 \text{ см}$	59	81,5
2. " с звездой	91,2	66,0
3. " с концент. ц.	96,0	67
4. Пропеллеры Нильсена $10 \times 10 \text{ см}$, стоячие	82,6	77,5
5. Пропеллеры Нильсена $10 \times 10 \text{ см}$ пустотелые	72	80,0
6. Кокс $5 \times 5 \times 5 \text{ см}$	49,0	25—30
7. Гранит	51,2	35—40
8. Шары Гутмана	80,0	80

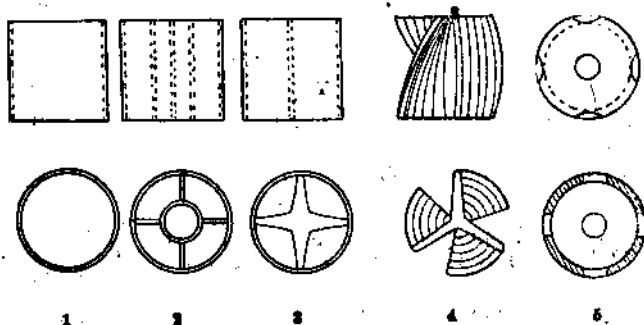


Рис. 93. Форма насадки. 1 — цилиндры; 2 — цилиндры концентрические; 3 — цилиндры со звездой; 4 — пропеллеры; 5 — шары Гутмана.

Схематическое изображение цилиндриков, [пропеллеров *Нильсена* и шаров *Гутмана* дано на рис. 93.

Внешний вид цилиндров со звездой, пропеллеров *Нильсена* и шаров *Гутмана* дан на рис. 94, 95 и 96.

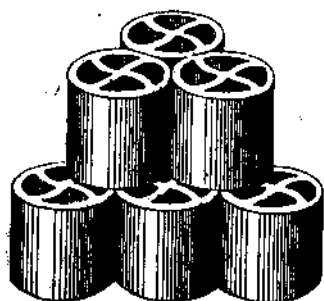


Рис. 94.

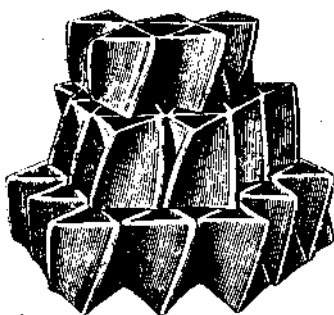


Рис. 95. Насадка *Нильсена* последнего типа перспективный вид.

Бесформенный материал (кокс, куски гранита, кварца и др.) обладает основным недостатком, заключающимся в малой поверхности, в незначительности свободного объема, в большом весе и, следовательно, в большом боковом распирающем давлении на стенки абсорбционных башен. Кроме того, такие материалы как кокс, а отчасти и гранит, разрушаются от действия азотной кислоты и нитрозных газов.

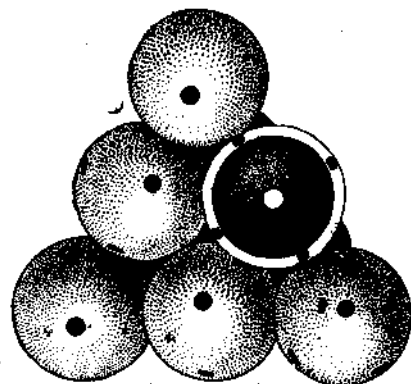


Рис. 96. Шаровая насадка.

Шары *Гутмана* также обладают тем недостатком, что производят распор башен. Кроме того, фасонная насадка дорога, и поэтому наибольшее распространение получили кольца *Рашига*, обладающие кислотупорностью, относительно большой поверхностью и сравнительно дешевой.

Кольца *Рашига* обычно употребляются следующих размеров.

№№	Диаметр в мм	Высота в мм	Толщина в мм	Поверхность в м ² на 1 м ³ объема
1	120	120	12	45
2	100	100	10	58,5
3	50	50	6	100
4	25	25	4	200

Из этой таблицы видно, что при кольцах *Рашига* можно достичь чрезвычайно больших удельных поверхностей насадки.

Но помимо больших удельных поверхностей — этого основного требования, предъявляемого ко всем видам насадки, кольца *Рашига* удовлетворяют и другим важным требованиям, а именно:

- 1) они экономически доступны,
- 2) они обладают хорошей кислотоупорностью и стойкостью по отношению к компонентам реакций, которые протекают при абсорбции в башнях,
- 3) они не дают значительного бокового распора, а при правильной их установке в башне все давление передается на основание башни, а не на ее стенки,
- 4) они дают малое сопротивление движению газа и, наконец,
- 5) они дают хорошее распределение жидкости и газа по всему сечению башни, обеспечивая тем самым их возможно наилучшее взаимное соприкосновение.

Иногда считают необходимым чередовать абсорбцию с окислением выделяющегося NO и поэтому в башнях насадку размещают на специально устроенных колосниках, чередуя с незаполненными пространствами. Однако, такой способ не дает сколько-нибудь заметной повышенной эффективности, и большинство придерживается взгляда, что абсорбции высших окислов и окисление окиси азота должно вестись одновременно в присутствии жидкого поглотителя. Поэтому следует применять насадку такой формы и размеров, чтобы обеспечить при максимальной поверхности и максимальное свободное пространство, приходящееся на единицу объема занятого насадкой.

5. Влияние количества орошающей жидкости

Не трудно понять, что в целях наилучшего соприкосновения газа с жидкостями, в целях снижения температуры и отвода из башни тепла, выделяющегося в результате экзотермических, окислительных и поглотительных процессов, количество циркулирующей в башне кислоты должно быть возможно большим.

Как мы уже говорили, *Мосцицкий* на основании своих экспериментальных работ приходит к выводу, что:

- 1) общий объем орошающей жидкости, проходящей в 1 час, должен составлять не меньше 10% от свободного объема башни;
- 2) на 1 м^2 поверхности насадки должно приходиться около 0,025 м^3 орошающей жидкости в час.

Количество орошающей жидкости, вычисленное на основании первого положения *Мосцицкого*, по отношению к обычно принятым заводским количествам мало, на основании второго, — наоборот, велико.

Обычно для башен с внутренним диаметром 5580 мм и высотой 23130 мм, орошение дается со следующим распределением:

1-ая башня . .	180 м ³ /час	4-ая башня . .	90 м ³ /час
2-ая . . .	180 .	5-ая . . .	90 .
3-ья . . .	180 .	6-ая . . .	90 .

Такое распределение орошающей жидкости дает в отношении поперечного сечения и объема башни следующие значения объема и поверхности насадки.

Наименование аппаратов	На 1 м ² сечения башни	На 1 м ³ объема башни	На 1 м ³ объема насадки	1 м ² поверхности насадки
1, 2 и 3 башни . . .	7,35 м ³	0,35 м ³	0,43 м ³	0,045 м ²
4, 5 и 6 башни . . .	3,68 м ³	0,15 м ³	0,215 м ³	0,0122 м ²

Во всяком случае, как правило, можно считать, что чем больше орошение, тем интенсивнее протекание абсорбции, однако, выходить далеко за указанные в вышеприведенных таблицах пределы не следует, так как это не дает реального увеличения эффекта поглощения окислов азота по сравнению с увеличением расхода энергии на повышенную циркуляцию орошающей жидкости.

6. Объем, необходимый для абсорбционного процесса

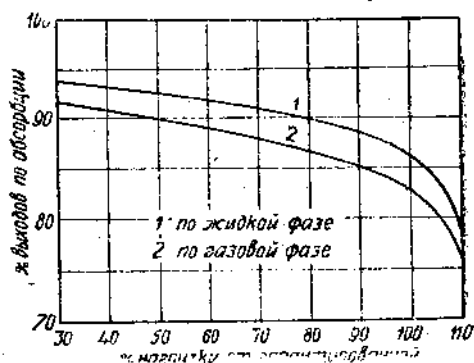
Как уже указывалось, скорость поглощения нитрозных газов малой концентрации незначительно. В силу этого, для поглощения 75% окислов азота, получаемых сжиганием воздушно-аммиачной смеси, достаточно обычно 40 м³ абсорбционного объема на 1 т подвергнувшегося конверсии газа. Для поглощения же остальных 25% требуется около 160 м³, и общий поглотительный объем, необходимый для протекания абсорбционного процесса при установках башенного типа, таким образом, достигает 200—250 м³. Эта неравномерность количества абсорбированных газов объясняется замедлением скорости окисления, а, особенно, замедлением скорости абсорбции нитрозных газов с уменьшением их концентрации. Вебб указывает, что при равных выходах по абсорбции для получения 1 т HNO₃ в сутки для газов с содержанием 1% NO₂ необходим объем башни в 195 м³, а для газов с содержанием 10—15% NO₂ — всего лишь около 10 м³.

Зависимость выходов по абсорбции от объема башенного пространства при соблюдении оптимальных условий можно представить следующей таблицей.

Выход по абсорбции в %	Объем башни по 1 т сжигаемого NH ₃ в м ³
98—99	200
92—94	150
88—90	70
86—88	55

Это взаимоотношение между объемом и выходом по абсорбции еще более наглядно можно видеть из данных о степени поглощения нитрозных газов в зависимости от нагрузки поглотительной установки в системе *Паулинга*. Если принять за 100% нагрузку при нормальной работе 55 м³ башенного пространства на 1 т сжигаемого аммиака, то получим следующие выходы по абсорбции в зависимости от нагрузки.

% от гарантированной нагрузки	% абсорбции по газовой фазе	% абсорбции по жидкой фазе	% HNO_3
33	92,3	94	53,6
75	87,5	—	49,1
75	89,9	89,6	46,1
75	85,0	91,8	48,7
100	81,0	86,9	46,7
100	85,0	—	49,1
109	77,4	80,0	46,7



Эти данные представлены графически кривыми показанными на приводимой диаграмме (рис. 97).

Не менее интересны и данные распределения % поглощения по отдельным абсорбционным аппаратам в зависимости от нагрузки указанной в % от теоретического выхода HNO_3 .

Рис. 97. Степень абсорбции в зависимости от нагрузки. 100%-ная нагрузка = 1 т NH_3 сжигаемого в сутки при 55 м³ башенного пространства.

Нагрузка в %	Холодильники		Башни						Исходный газ
	1-ый	2-ой	1-ая	2-ая	3-ья	4-ая	5-ая	6-ая	
75	1,6	2,8	4,2	3,8*	22,9	13,6	11,6	9,5	0,8
75	27,2		16,0	5,1	18,5	14,0	11,1	3,8	0,9
75	16,0	4,1	12,3	7,5	3,1	14,4	21,1	6,3	0,6
100	10		10,4	21,6	16,4	4,0	12,2	10,3	2,2
100	15,1	13	0,8	12,7	5,0	8,0	9,3	15,5	2,0
109	11,5		1,0	15,5	12,2	15,5	2,5	17,1	2,7

В зависимости от изменения нагрузки башен изменяется и соотношение между NO и NO_2 как это указывают следующие данные:

* Неправильное орошение.

Нагрузка в %	Холодильники		Б а ш н и						Исход- ный газ
	1-ый	2-ой	1-ая	2-ая	3-ья	4-ая	5-ая	6-ая	
75	38/62	43/57	46/54	50/50	51/49	—	60/40	78/22	82/18
100	—	—	—	29/71	30/70	47/53	48/52	50/50	72/28

На практике на 1 т сжигаемого NH_3 ограничиваются объемом 130—150 м³. Однако, наиболее выгодным является проведение водной абсорбции всего на 85—92%, для чего достаточно 70—120 м³ башенного объема, а остаток нитрозных газов следует поглощать иными поглотителями с образованием тех или иных солей или других производных азотной кислоты.

Что касается времени пребывания нитрозных газов в абсорбционной установке, совершенно ясно, что оно зависит от ее реакционного объема. Принимая во внимание, что количество нитрозных газов, приходящееся на 1 т сжигаемого NH_3 , при обычном составе воздушно-аммиачной смеси равно 12 000 м³ и объем насадки обычно равен около 20% от общего объема, получим следующее время пребывания газов в абсорбционной установке, выраженное в секундах.

Общий объем в м ³	Реакцион- ный объем в м ³	Время пребывания газа в поглотительной уста- новке в сек.
200	160	1140
150	120	860
100	80	570
75	60	430

Большая скорость газа в абсорбционной установке вызывает унос капелек кислоты в виде тумана, конденсация которого чрезвычайно трудна даже при помощи щелочей.

7. Влияние давления

Влияние давления на абсорбцию окислов азота было изучено Фаузером. Он пропускал при разных давлениях через азотную кислоту с начальной концентрацией 629 г/л при 15°, нитрозные газы, содержащие 10% NO_2 . Полученные им данные представлены на диаграмме на рис. 98.

Из диаграммы видно, что для увеличения концентрации HNO_3 с 619 г/л до 800 г/л при атмосферном давлении, нужно пропустить через 1 л кислоты 400 л нитрозных газов с содержанием в них 10% NO_2 . Для получения той же концентрации при 3 атм. необходимо 220 л газа и при 5 атм. — 170 л газа.

Экспериментально установленная Фаузером зависимость концентрации получаемой кислоты от соответствующих давлений выражена им следующей эмпирической формулой:

$$\ln (A-V) = K \cdot 10^{-5} \cdot L + N,$$

где $(A-V)$ увеличение концентрации HNO_3 в г/л в результате пропускания через нее при 15° окислительных газов с содержанием 10% NO_2 , L — количество окислительных газов, пропущенных через 1 л. кислоты приведенное к 0° и к давлению 760 мм Hg, необходимого для поднятия первоначальной ее концентрации с V г/л до A г/л, т. е. на $(A-V)$ г/л, N — константа и K — коэффициент, зависящий от давления, при чем:

$$K = 131 (\ln P + 1,53)$$

Значения коэффициента K , полученные экспериментально и вычисленные из уравнения Фаузера, близко совпадают друг с другом, как это видно из следующей таблицы:

P давл. в абс. атм.	1	2	3	4	5
K — вычисленное	200	291	344	382	410
K — экспериментальное	203	290	345	380	408

Уравнение Фаузера можно написать в следующем преобразованном виде:

$$L = \frac{\ln (A-V)}{10^{-5} \cdot K}$$

Если принять V за первоначальную концентрацию, равную 629 г/л, то для получения конечной концентрации HNO_3 в 67,4% или 950 г/л нужно пропустить через 1 л. кислоты при 15° окислительных газов:

$$L = \frac{2,3 \lg (950 - 629) \cdot 10^5}{K} = \frac{577\,000}{K}$$

Подставляя в последнюю формулу из вышеприведенной таблицы значения K , соответствующие давлению, при котором протекает процесс поглощения, получаем следующие значения количества необходимого окислительного газа:

P абс. атм.	L	η	P абс. атм.	L	η
1	28°0	6,1	4	1500	11,5
2	1940	9,0	5	1340	12,8
3	1600	11,0	6	1290	13,6

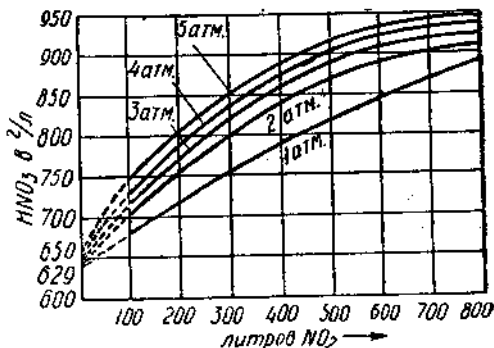


Рис. 98. Влияние давления на абсорбцию и концентрацию HNO_3 по Фаузеру.

В приведенной таблице η обозначает выраженное в процентах отношение поглощенной NO_2 в l к общему количеству пропущенного газа в l , т. е.

$$\eta = \frac{\text{Поглощенная } \text{NO}_2 \times 100}{\text{Общ. колич. прошедшего нитрозного газа}} = 9,2 \lg P + 6,1$$

Из значения η и из приведенной ранее диаграммы, видно, что чем выше подымается давление, тем рост эффективности поглощения становится медленнее. Поэтому Фаузер и рекомендует не выходить за пределы 5 атм. давления при осуществлении процесса абсорбции.

Если вычислить % абсорбции по приведенным выше данным для L , то, зная, что для повышения концентрации с 629 г/л до 950 г/л необходимо поглотить 174 л NO_2 и перевести в азотную кислоту 116 л, мы получим следующее соотношение между применяемым давлением и % пропущенных окислов, перешедших в HNO_3 .

Давление в атм.	% пропущенных окислов, перешед- ших в HNO_3	Давление в атм.	% пропущенных окислов, перешед- ших в HNO_3
1	40,3	4	77,3
2	59,8	5	86,6
3	72,4	6	90,0

Из этих данных нетрудно усмотреть, что скорость абсорбции сильно возрастает с повышением давления, особенно, при увеличении давления на первых несколько атмосфер.

Возвращаясь к диаграмме рис. 98, мы видим, что, одновременно с увеличением скорости абсорбции, при повышении давления растет и концентрация получающейся азотной кислоты. При давлениях от 5 до 7,5 атм. сравнительно не трудно получить кислоту с концентрациями в 60—65% HNO_3 . Повышение концентрации выше 67% HNO_3 обычными способами абсорбции NO_2 под давлением не приводит к результатам, так как кислота с концентрацией выше 67% просто растворяет лишь NO_2 , не приводя к последующему превращению двуокиси азота в азотную кислоту. При уменьшении давления до атмосферного из раствора выделяются поглощенные HNO_3 окислы.

Применяя к поглощению кислотой с содержанием в 1 л 950 г HNO_3 не только повышенное давление, но и пониженную температуру, мы получаем лишь увеличение растворимости полимеризирующейся в N_2O_4 двуокиси азота, как это видно из приводимой ниже диаграммы Фаузера, представляющей растворимость N_2O_4 в зависимости от температуры и давления (рис. 99).

Из этой диаграммы видно, что при понижении температуры с 15° до 0° и увеличении давления до 5 атм. количество растворенной N_2O_4 возрастает с 7 до 125 г/л. Растворимость окислов азота без превращения последних в HNO_3 является в промышленности

нежелательным явлением, и от растворенных окислов приходится освобождать образовавшуюся кислоту. Фаузер это делает окислением их до HNO_3 кислородом и последующей продувкой воздухом не окислившихся растворенных в HNO_3 нитрозных газов.

С этой же целью Дюпон вводит в нижнюю часть абсорбционной колонны добавочный воздух, необходимый для окисления, который и выдувает из образовавшейся кислоты растворенные в ней окислы. Кислота после продувки, как видно из приводимых ниже результатов анализа, содержит небольшое количество растворенных в ней окислов, а именно:

$$\text{HNO}_3 = 62,32 \text{ вес. } \%$$

$$\text{N}_2\text{O}_8 = 0,15 \text{ " "}$$

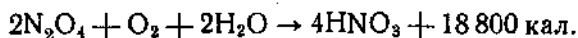
Помимо увеличения скорости абсорбции и получения высокой концентрации HNO_3 , применение давления дает также возможность значительного сокращения объемов абсорбционной аппаратуры. Так, например, в системе Дюпона на 1 т сжигаемого аммиака приходится всего 4—5 м³ абсорбционного объема при выходе по абсорбции достигающем 97—98% при концентрации получающейся азотной кислоты в 62%, Здесь уменьшение объема получается почти прямо пропорциональным квадрату применяемого давления. Если при обычном атмосферном давлении объем поглотительной аппаратуры равен 200 м³ на 1 т сжигаемого в сутки аммиака, то при 7 атм. объем равен 4 м³, т. е.

$$\frac{200}{7^2} \cong 4 \text{ м}^3.$$

Главными недостатками систем, работающих под повышенным давлением, являются—большой расход энергии на сжатие газов и необходимость иметь аппаратуру, рассчитанную на повышенную механическую и химическую сопротивляемость, соответствующую применяемым высоким давлениям.

Большой интерес представляют работы Ферстера, Бурхарда и Фрика по получению азотной кислоты из слабой азотной кислоты или из воды и жидкой N_2O_4 в атмосфере кислорода.

В этом случае происходит непосредственное образование азотной кислоты по реакции:



Для получения азотной кислоты в специальный автоклав вводится слабая азотная кислота и жидкая N_2O_4 и туда же нагнетается кислород до желаемого давления. Применение повышенных давлений

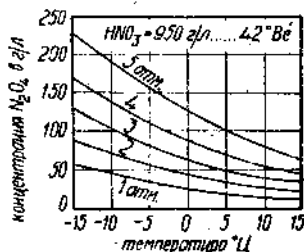


Рис. 99. Влияние давления и температуры на растворение N_2O_4 в HNO_3 по Фаузеру.

и температуры увеличивает скорость реакции и концентрацию образующейся азотной кислоты.

Этот способ имеет большое значение, например, при окислении NH_3 чистым кислородом и парами воды, когда в результате получают N_2O_4 в жидкой фазе.

Такого рода установки нашли себе и практическое применение, при чем автоклавы в заводских установках работают в данном случае при 50 атм. давления и при температуре около 70° .

Повышение температуры до 70° и поддержание ее на этом уровне достигается экзотермичностью реакции.

Ускоряющее влияние повышенной температуры видно из того, что при работе автоклава при 50 атм. давления и при температуре в 15° реакция завершается в течение 12 часов, а при 70° — в течение 4 часов.

Необходимые соотношения N_2O_4 , кислоты и кислорода определяются концентрацией исходной кислоты и желаемой крепостью готовой продукции.

Следует отметить что и здесь, несмотря на повышенную температуру процесса, часть N_2O_4 остается в растворе без превращения в HNO_3 , и готовую кислоту необходимо подвергать продувке, направляя выделившиеся окислы в обычные абсорбционные аппараты. При таком способе можно получить продукт с весьма высокой концентрацией HNO_3 , достигающей 96—98%, и с выходом в 90% при сравнительно небольшом расходе энергии.

При наличии избыточного отбросного кислорода в производстве (например, при получении азота для синтеза аммиака), этот способ может явиться прекрасным методом, избавляющим от необходимости прибегать к иным способам концентрации азотной кислоты.

8. Влияние пониженной температуры

Понижение температуры газов сильно ускоряет реакцию окисления NO в NO_2 и, в общем, константа скорости K_{t+10} меньше константы скорости K_t . Отрицательный температурный коэффициент реакции приводит к тому что отношение $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ равняется 0,916. Иными словами, при понижении температуры на 1° скорость превращения окиси азота возрастает приблизительно на 1%, т. е. при понижении температуры на 40° легко удастся достичь увеличения скорости превращения NO в NO_2 на 35%.

Точно так же с понижением температуры увеличивается и скорость поглощения NO_2 , при чем влияние понижения температуры можно обозначить отношением:

$$\frac{C_{t+10}}{C_t},$$

и, таким образом, охлаждение орошающей жидкости и газов с 40° до 0° увеличивает скорость абсорбции приблизительно на 40%. Однако,

нужно помнить, что одновременно с окислением NO в NO_2 под влиянием понижения температуры возрастает и скорость полимеризации NO_2 в N_2O_4 , при чем N_2O_4 при охлаждении может перейти в жидкое состояние, в котором она хотя и реагирует с водой, но чрезвычайно медленно (до 30 часов). Поэтому понижение температуры газов и поглощающей жидкости до ожижения N_2O_4 невыгодно для такого рода абсорбции.

О том, какие температуры и давления необходимо применять для ожижения окислов азота в зависимости от состава нитрозных газов, точных данных нет.

Нижеприводимые диаграммы (рис. 100 и 101) представляют вычисленные по упругостям паров теоретические температуры и давления, необходимые для ожижения воздушно-нитрозных газов с 10 и 15%-ным содержанием N_2O_4 .

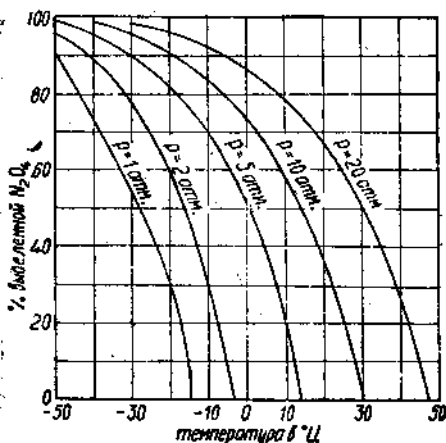


Рис. 100. Выделение N_2O_4 из газовой смеси с 10%-ной концентр. N_2O_4 (в объем. %) путем охлаждения под давлением по Веббу.

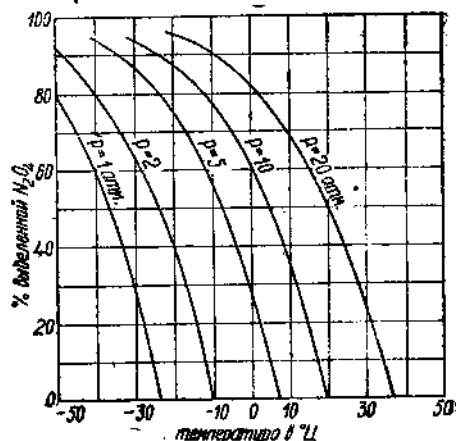


Рис. 101. Выделение N_2O_4 из газовой смеси с 15%-ной N_2O_4 (в объем. %) путем охлаждения под давлением по Веббу.

При постепенном охлаждении нитрозных газов помимо того, что достигается большая скорость окисления NO в NO_2 и происходит полимеризация двуокиси азота в N_2O_4 , можно в зависимости от применяемых температуры и давления получить то или иное количество N_2O_4 в жидком виде. Чем выше давление, тем меньше нужно охлаждать газы для выделения определенного % жидкой N_2O_4 и, наоборот, можно ожидать N_2O_4 и при атмосферном давлении, но применяя низкие температуры.

Нижеприведенная диаграмма Фаузера (рис. 102), мало отличающаяся от диаграммы, приведенной на рис. 100, показывает, что для исходного газа с содержанием 10% NO_2 достаточно сжать газ до 10 атм. и охладить до -10° , чтобы выделить около 80% окислов азота в жидком виде. При этом Фаузер не рекомендует доводить

охлаждение газов ниже -10° во избежание выделения твердой фазы.

Остаточные газы с 2% NO_2 подвергаются поглощению обычными методами.

Бebb указывает, что при содержании в газе 7% NO_2 для выделения под атмосферным давлением 60% окислов азота, необходимо применить охлаждение до -50° , а для выделения 90% окислов азота необходимо охлаждение до -80° .

Имеются патенты, предлагающие дросселировать сжатые газы (понижить их давление до атмосферного), в результате чего можно получить до 90% окислов азота в твердом и жидком виде. Перед компрессией необходимо освободить газы от примесей, могущих перейти в твердое состояние раньше, чем сконденсируется N_2O_4 .

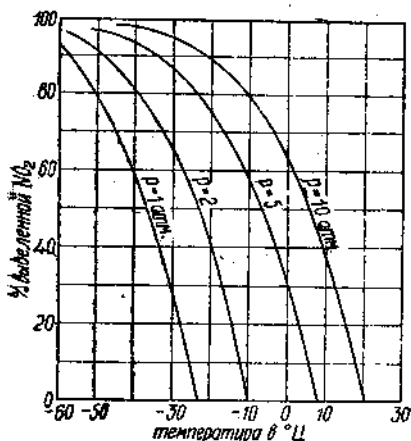


Рис. 102. Влияние давления и т.м. температуры на выделение NO_2 в жидком виде из 10%-ной газовой смеси по Фаузеру.

Чрезвычайно большой технологический интерес представляет ожижение N_2O_4 из нитрозных газов, получающихся сжиганием аммиачно-кислородных смесей. В этом случае представляется возможность получить высокие концентрации окислов азота, точка концентрации которых лежит много выше, чем для воздушно-нитрозных смесей. Процент ожижения здесь более высок.

На практике ожижение кислородно-нитрозной смеси производят под атмосферным давлением, при котором ожижение происходит уже при 18° ,

однако, применяют охлаждение до -20° . При этих условиях конденсируется до 95% окислов, если в смеси отсутствует азот, а свободный кислород имеется лишь в незначительном количестве. Охлаждение газов производится в специальных холодильниках рассолом, который в свою очередь охлаждается аммиачной холодильной машиной.

Для сравнения эффекта совместного действия охлаждения и давления Фаузер приводит следующие данные, полученные при расходе одного и того же количества энергии на сжатие и охлаждение.

При начальной концентрации NO в 10% и окислении NO в NO_2 на 90% при температуре в 30° нужно время около 3000 сек. При охлаждении газа до 0° время, необходимое для окисления, уменьшается до 140 сек. Затратив то же количество энергии на сжатие, получим газ под давлением приблизительно в 1,8 атм. При этом давлении и температуре в 30° время, необходимое для окисления, составит около 80 сек.; следовательно, эффект от применения да-

вления при равной затрате энергии в 2 раза больше, чем при охлаждении. Эти соотношения наглядно представлены на приводимой ниже диаграмме (рис. 103).

Отсюда понятно, почему системы, работающие под давлением, получили такое широкое распространение. Однако, одновременное применение давления и глубокого охлаждения дает значительно больший эффект, чем применение каждого из этих методов в отдельности.

9. Обобщение влияния всех рассмотренных факторов

Партингтон и Паркер уже сравнительно давно сделали попытку объединить в одном уравнении влияние основных факторов на скорость абсорбции окислов азота. Ход их рассуждений сводился к следующему. Если выделить из объема башни, имеющей высоту x футов и площадь поперечного сечения A кв. футов, элемент с высотой dx , то объем этого элемента будет равен $A dx$.

Зная, что свободный объем 1 куб. фута башенного пространства равен f , получим, что в объеме элемента башни свободное пространство $d\Phi$ будет равно:

$$d\Phi = A \cdot f \cdot dx.$$

Полагая, что поверхность насадки во взятом элементе башни равна ds кв. футов, получим:

$$ds = k \cdot A \cdot dx,$$

где k является поверхностью насадки, приходящейся на 1 кв. фут башни.

Обозначим концентрацию NO_2 во входящем в сечение элемента газа через s фунтов NO_2 в 1 куб. фута, концентрацию NO_2 в газе, выходящем из сечения элемента, через s_1 — ds фунтов NO_2 в 1 куб. фута, концентрацию NO_2 в газе, входящем в башню, через s_0 фунтов NO_2 в 1 куб. фута, концентрацию NO_2 в газе, выходящем из башни через s_1 фунтов NO_2 в 1 куб. фута и объем поступающего газа в башню за 1 минуту через v куб. футов.

Обозначим далее через k коэффициент абсорбции, т. е. вес в фунтах NO_2 , абсорбируемой в 1 минуту поверхностью в 1 кв. фут поглощающей жидкости, при чем при всех равных условиях k можно считать пропорциональным концентрации NO_2 .

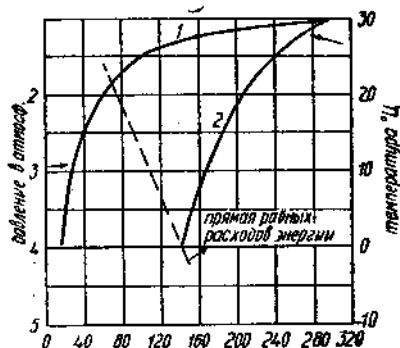


Рис. 103. Влияние температуры (2) и давления (1) на скорость окисления азотистых газов с 10% NO и 9% O_2 по Фаузеру.

Тогда количество NO_2 , абсорбируемое в элементе за $\frac{d\Phi}{v}$ минут прохождения газа через элемент, будет:

$$k \cdot ds \cdot \frac{d\Phi}{v};$$

содержание NO_2 в $d\Phi$ куб. футах газа, входящего в элемент, равно:

$$c \cdot d\Phi \text{ фунтам};$$

содержание NO_2 в $d\Phi$ куб. футах, выходящего из элемента газа, будет равно:

$$(c - dc) \cdot d\Phi \text{ фунтам};$$

уменьшение содержания NO_2 в результате абсорбции равно:

$$(c - dc) d\Phi - cd\Phi = -dc \cdot d\Phi \text{ фунтам}.$$

Уменьшение содержания NO_2 в газе должно равняться абсорбированному количеству, а потому

$$-dc \cdot d\Phi = k \cdot ds \cdot \frac{d\Phi}{v}.$$

Считая при этом k пропорциональным концентрации NO_2 в газе, получим:

$$k = K \cdot c,$$

а отсюда

$$-\frac{dc}{c} = \frac{K \cdot ds}{v}.$$

Подставляя значение ds , равное $k \cdot A \cdot dx$, получим:

$$-\frac{dc}{c} = \frac{K \cdot k \cdot A \cdot dx}{v}.$$

Интегрируя полученное выражение, получим:

$$-\int \frac{dc}{c} = \frac{K \cdot k \cdot A}{v} \int dx \text{ и } -\ln c = \frac{K \cdot k \cdot A \cdot x}{v} + \text{const.}$$

Если $x=0$, т. е. если мы берем газ при входе в башню, то $c=c_0$.

Отсюда

$$\text{const.} = -\ln c_0.$$

Тогда окончательно имеем:

$$-\ln c = \frac{K \cdot k \cdot A \cdot x}{v} - \ln c_0$$

или

$$\ln \frac{c_0}{c} = \frac{K \cdot k \cdot A \cdot x}{v}.$$

Но так как $Ax=Q$, т. е. объему башни в куб. футах, то

$$\ln \frac{c_0}{c} = \frac{K \cdot k \cdot Q}{v}.$$

Последнее уравнение не соответствует в полной мере действительному течению процесса абсорбции, так как:

1) в нем не отражено изменение объема газа за время прохождения его через башню,

2) в нем не учтено изменение концентрации кислоты в различных частях башни,

3) в нем не приняты во внимание температурные изменения, происходящие в башне.

Для того, чтобы компенсировать эти недочеты уравнения, *Партигтон* и *Паркер* дали таблицу изменений коэффициента абсорбции в зависимости от поглощающей способности кислоты, концентрации нитрозных газов, пересчитанных на NO_2 , и температуры.

В таблице значения K означают число фунтов NO_2 абсорбируемых 1 кв. футом поверхности насадки в 1 минуту.

Крепость кислоты в %	Содержание NO_2 в газе в объемн. %										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Значение $K \times 100$ при 30°C

5	2,08	2,12	2,23	2,39	2,48	2,59	2,67	2,83	2,79	2,83
10	2,12	2,12	2,23	2,39	2,48	2,59	2,67	2,78	2,84	2,85
16	1,96	2,04	2,20	2,32	2,44	2,55	2,62	2,67	2,71	2,75
25	1,81	1,9	2,10	2,26	2,34	2,35	2,44	2,47	2,49	2,52
37	1,65	1,65	1,71	1,83	1,96	2,11	2,20	2,28	2,32	2,36
42	1,57	1,45	1,52	1,63	1,81	1,96	2,09	2,18	2,26	2,31
52	1,41	1,10	1,12	1,24	1,43	1,71	1,91	2,05	2,18	2,26
60	0,746	0,55	0,675	1,75	1,04	1,40	1,67	1,84	2,04	2,12

Значение $K \times 100$ при 40°C

5	2,91	2,83	2,59	2,59	2,62	2,71	2,78	2,83	2,86	2,89
10	2,44	2,44	2,49	2,53	2,59	2,68	2,78	2,83	2,91	2,93
16	2,20	2,26	2,36	2,41	2,48	2,58	2,68	2,71	2,75	2,78
25	1,97	1,89	1,91	2,01	2,12	2,20	2,26	2,30	2,34	2,38
37	1,73	1,57	1,49	1,49	1,57	1,65	1,73	1,77	1,81	1,85
42	1,49	1,34	1,28	1,28	1,32	1,42	1,49	1,56	1,62	1,65
62	1,18	0,943	0,865	0,845	0,895	1,01	1,12	1,22	1,31	1,37
60	0,334	0,225	0,262	0,324	0,393	0,524	0,685	0,845	0,985	1,12

Значение $K \times 100$ при 50°C

5	1,97	1,94	2,05	2,14	2,31	2,52	2,71	2,83	2,93	3,00
10	2,59	2,48	2,46	2,55	2,64	2,75	2,85	2,91	2,99	3,00
16	1,57	1,57	1,59	1,73	1,89	2,12	2,31	2,47	2,55	2,67
25	1,10	1,10	1,12	1,18	1,32	1,57	1,73	1,98	2,12	2,23
37	2,63	0,63	0,655	0,67	0,72	0,79	0,86	0,91	1,00	1,06
42	0,471	0,471	0,471	0,471	0,510	0,578	0,628	0,687	0,770	0,850
52	0,196	0,196	0,157	0,177	0,220	0,275	0,359	0,442	0,521	0,604
60	0,079	0,079	0,079	0,079	0,110	0,174	0,259	0,334	0,419	0,57

Допустим, что нитрозные газы, поступающие в башню, содержат 5% NO_2 , а крепость орошающей HNO_3 будет равна 30% при 30°.

При введении соответствующих табличных значений коэффициента абсорбции K в уравнение *Паркера* и *Партингтона*, оно, не отражая в полной мере влияния количества орошающей жидкости и влияния давления или разрежения, все же дает довольно близкие к действительности результаты.

Таким образом, зная размеры башни, концентрацию кислоты и газа и температурные условия работы башни, можно вычислить степень абсорбции c_1 , которая при выражении ее в процентах будет равна:

$$z = \frac{(c_0 - c_1) 100}{c_0}$$

Для перевода принятых *Партингтоном* и *Паркером* единиц веса, объема и поверхности в единицы метрической системы следует принять во внимание, что

$$1 \text{ м}^3 = 35,32 \text{ куб. фт.}$$

$$1 \text{ фн.} = 453,6 \text{ г}$$

$$1 \text{ м}^2 = 10,76 \text{ кв. фт.}$$

Пусть, далее, объем насадки, состоящей из колец *Рашига* размером $50 \times 50 \text{ мм}$, будет равен 2000 куб. футов. Число колец в 1 м^3 пусть будет 8000 шт., а поверхность каждого кольца $0,0157 \text{ м}^2$ и объем газов, поступающих в башню за 1 мин., равен 30 0 футов. Тогда поверхность насадки в кв. футах в 1 куб. футе будет равна:

$$S = \frac{8000 \cdot 0,0157 \cdot 10,76}{35,32} = 38,2 \text{ фут.}^2$$

Объем насадки по принятому ранее равен 2000 куб. фт., объем газа v равен 3000 куб. фт./мин.

При данных условиях, согласно таблице, коэффициент абсорбции равен:

$$K = 0,0225 \text{ фн. NO}_2/\text{кв. фт./мин. и}$$

$$c_0 = \frac{5 \cdot 1000 \cdot 46}{100 \cdot 22,4 \cdot 453,6 \cdot 35,32} = 0,0064 \text{ фн./куб. фт.}$$

Тогда

$$\ln \frac{c_0}{c_1} = \frac{K \cdot s \cdot Q}{v}$$

$$2,303 \lg \frac{0,0064}{c_1} = \frac{0,0225 \cdot 38,2 \cdot 2000}{3000} = 0,249.$$

Отсюда

$$\frac{0,0064}{c_1} = 1,77 \text{ и } c_1 = 0,00362.$$

Степень абсорбции:

$$z = \frac{(c_0 - c_1) \cdot 100}{c_0} = \frac{(0,0064 - 0,00362) \cdot 100}{0,0064} = 43\%.$$

Из этого количества абсорбируемых нитрозных газов на образование азотной кислоты идет лишь $\frac{2}{3}$, а $\frac{1}{3}$ выделяется вновь в виде NO.

Приведенным уравнением можно пользоваться при проектировании установок, вычисляя сначала на основании свободного сечения башни степень окисления NO в NO₂, а затем по поверхности насадки, температурным условиям, концентрации орошающей жидкости и газа и абсорбцию образовавшихся окислов азота.

Аналогичное вычисление степени поглощения нитрозных газов можно вести и на основании уравнения равновесия:

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

Для упрощения вычислений можно пользоваться уравнением:

$$K_p' = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$$

для которого значения $\lg K_p'$ были определены экспериментально Бердиком и Фридом, на что уже указывалось на стр. 178.

Пусть, в состав газа, без учета полимеризации, после окисления NO в NO₂ входит u долей моля NO и w долей моля NO₂.

Пусть, далее, z означает степень абсорбции NO₂ кислотой в долях единицы и пусть парциальные давления газов в момент равновесия будут равны:

$$P_{\text{NO}} = \frac{P(u + \frac{1}{3}wz)}{1 - \frac{2}{3}wz}$$

и

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{P(w - wz)}{1 - \frac{2}{3}wz},$$

где P — общее (суммарное) давление нитрозных газов, выраженное в атмосферах. Подставляя в уравнение:

$$K_p' = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$$

вместо парциальных давлений их значения, выраженные через общее давление в зависимости от концентрации каждого газа, в момент установления равновесия, получим:

$$K_p' = \frac{P(u + \frac{1}{3}wz)(1 - \frac{2}{3}wz)^3}{(1 - \frac{2}{3}wz)^3 w^3 (1 - z)^3}.$$

При малом содержании NO₂ в газе уменьшения объема газа вследствие абсорбции практически можно не принимать во внимание.

Тогда, принимая

$$1 - \frac{2}{3}wz = 1,$$

получим:

$$K_p' = \frac{u + \frac{1}{3}wz}{P^2 w^3 (1 - z)^3}. \quad (1)$$

Наиболее просто это уравнение может быть решено графическим методом, для чего нужно подобрать несколько значений z , близких к действительным, и найти по данным *Бёрдика* и *Фрида* значения K_p' . Откладывая по оси ординат значения z и по оси абсцисс значения K_p' , получим некоторую кривую. Затем по истинному значению K_p' по данным *Бёрдика* и *Фрида* находим значение z .

Пусть, например, имеется газ с содержанием $2\% \text{NO}$ и $5\% \text{NO}_2$ при 30% -ной орошающей кислоте и температуре в 30° .

Тогда по *Бёрдику* и *Фриду*:

$$K_p' = 31600.$$

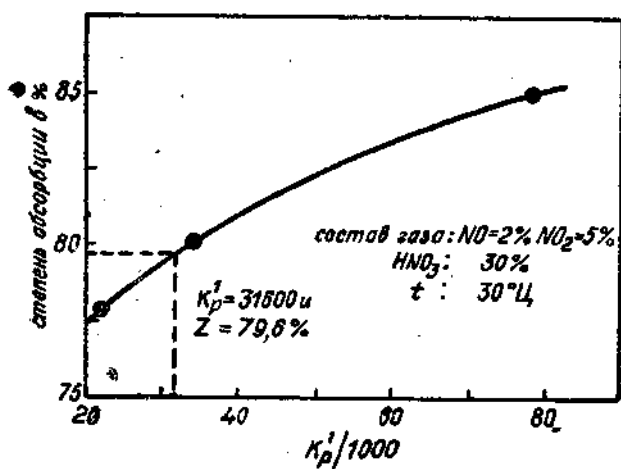


Рис. 104.

Подставляя значения $u = 0,02$ и $w = 0,05$ в уравнение:

$$K_p' = \frac{u + \frac{1}{3}wz}{P^2w^2(1-z)^3}$$

и затем придавая значения, равные 0,85, 0,8, 0,78 и т. д., получим для K_p' соответственно 78 200, 33 400 и 21 500.

Строя на основании полученных значений кривую, будем иметь диаграмму, приведенную на рис. 104.

По истинному значению $K_p' = 31600$ находим для степени абсорбции z значение, равное $79,6\%$. Количество образовавшейся кислоты будет соответствовать $\frac{2}{3}$ от количества поглощенных окислов, т. е. от $79,6\%$. Для вычисления степени абсорбции можно пользоваться вышеприведенным уравнением, придав вид, более удобный для вычисления:

$$(1-z)^3 = \frac{\frac{3u}{w} + z}{3K_p'P^2w^2}.$$

Приравнивая правую и левую часть этого уравнения y , мы можем написать следующие два новых уравнения:

$$y = (1-z)^3 \quad \text{и} \quad y = \frac{\frac{3u}{w} + z}{3K_p'P^2w^2}.$$

Графическим изображением первого уравнения является кубическая парабола, которую можно построить, придавая z ряд последовательных значений от 0 до 1.

Затем, имея такую кривую, для каждого отдельного случая строим график второй функции. Точки пересечения параболы с прямой дают корни уравнения. Кривая, построенная согласно этим указаниям, дана на рис. 105. Прямая, пересекающая параболу, найдена по данным предыдущего примера.

Величины, полученные на основании уравнений равновесного состояния, являются максимально возможными, но не всегда достижимыми; поэтому в полученные результаты необходимо ввести соответствующий поправочный коэффициент величина которого зависит от места нахождения башни в системе. При пользовании уравнением *Партингтона* необходима проверка соответствия полученных результатов с данными, выявленными на основании уравнения равновесия.

ПОГЛОЩЕНИЕ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ

Одним из методов снижения капиталовложений на абсорбционную установку является уменьшение объема поглочительных аппаратов. С целью сохранения при этом возможно больших выходов по абсорбции прибегают к различным методам улавливания хвостовых газов, заменяя воду другими поглотителями, обладающими большей скоростью поглощения, чем вода или растворы азотной кислоты. При такой замене можно получать или азотную кислоту или ее производные.

Большая часть патентов, которые были взяты на поглощение хвостовых газов, осталась неосуществленной вследствие неэкономичности, так как улавливание должно сводиться к поглощению всего лишь нескольких процентов от общего количества окислов, полученных при сжигании аммиака, при чем сам процесс улавливания остатка неабсорбированных нитрозных газов часто связан с такими расходами, которые не могут быть оправданы полученными результатами.

Однако, с теоретической точки зрения эти предложения нередко представляют значительный интерес.

Так, например, англ. пат. 8426 за 1908 г. предлагает производить улавливание остаточных газов окислами свинца, цинка и меди, которые обладают свойством поглощать с большой скоростью нитрозные газы.

Получающиеся при этом соли могут быть подвергнуты разложению в ретортах при 500° или под вакуумом при $200-300^{\circ}$ с выделением высоко концентрированных окислов азота, которые можно направить обратно в абсорбционную систему. Франц. пат. 388 305 за

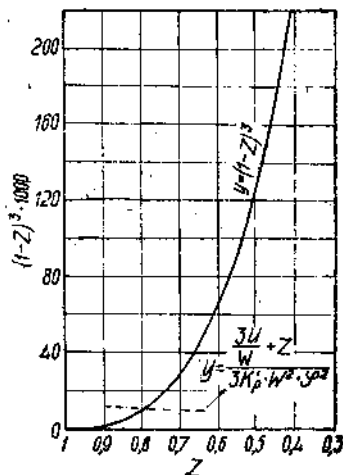


Рис. 105. Графическое нахождение степени абсорбции z .

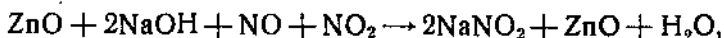
1908 г. предлагает производить абсорбцию окислов азота слабыми основаниями, как, например, окислами Zn, Pb, Cu, Mg и т. п. с последующим разложением образовавшихся соединений при 500°.

Англ. пат. 16 069 рекомендует проводить абсорбцию окислов азота фосфатами, MgO, Al₂O₃ и окислами железа с последующим разложением образующихся соединений при 300°, направляя выделяющиеся концентрированные нитрозные газы обратно в систему.

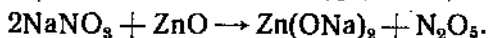
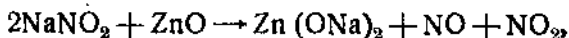
Франц. пат. 431 125 за 1910 г. предлагает производить абсорбцию окислов азота водными растворами FeSO₄,¹ разлагая образующиеся сорбционные комплексы нагреванием и возвращая выделяющиеся при нагревании окислы азота обратно в систему. Франц. пат. 404 630 за 1908 г. предлагает извлечение окислов азота с помощью уксуснокислого амила, который поглощает до 20% (от своего веса) окислов азота, при чем при добавлении по этому методу к поглотителю воды можно получить сразу азотную кислоту. Франц. пат. 423 760 за 1910 г. предлагает вести абсорбцию окислов азота древесным углем с последующей регенерацией угля паром или горячим воздухом.

По этому патенту 1000 вес. ч. древесного угля могут абсорбировать из нитрозных газов до 120 вес. ч. окислов азота, содержащих до 3 объемных процентов окислов азота и до 177 вес. ч. их из газов с содержанием до 5% NO₂. При нагревании, по патенту, удается выделить до 98% всех поглощенных окислов.

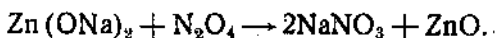
Амер. пат. 1 316 950 за 1919 г. предлагает вести поглощение окислов азота брикетами, сделанными из ZnO или окислов железа, или окиси алюминия вместе с NaOH. При этом происходят реакции:



Если температура незначительна, то ZnO не реагирует с образовавшимися нитритами и нитратами натрия. Однако, при повышении температуры начинают протекать следующие реакции:



Концентрированные нитрозные газы улавливаются обычным способом, а цинкат натрия снова приобретает свои абсорбционные свойства, так как действует как смесь ZnO и Na₂O по уравнению:



Практического значения все эти патенты не имели и в промышленности не нашли себе применения. Одна из причин этого

¹ При проверке этого патента в лаборатории основной химической технологии Харьковского химико-технологического института в диссертационной работе инж. П. Д. Диденко подтвердилось, что некоторые соли железа могут быть прекрасными поглотителями заслуживающими промышленного интереса.

заключается в том, что при применении окислов металлов в твердом и сухом виде поглощение на них происходит главным образом с поверхности, и их поглотительный эффект не велик. Но даже, если в газах присутствует вода, это не ускоряет течения реакции, так как равновесие устанавливается быстро.

Если же применяют жидкие поглотители, то приходится производить значительные затраты топлива для выпарки воды и регенерации абсорбента, что усложняет процесс и увеличивает эксплуатационные расходы.

Нередко пытались и пытаются до сих пор для поглощения хвостовых газов прибегать к силикагелю, который, например, при концентрации окислов азота в 0,84%, еще достаточно эффективен и при 0° поглощает до 9% от собственного веса. При 20° при содержании в 0,7% окислов азота силикагель поглощает их в количестве до 3% от собственного веса.

Регенерацию силикагелевого поглотителя можно производить нагреванием до 100—220° и продуванием сухим воздухом. Главный недостаток этого способа заключается в необходимости производить осушку газа перед поступлением его на силикагелевый адсорбент, что в заводских условиях является затруднительным; не осушенный же газ поглощается очень плохо.

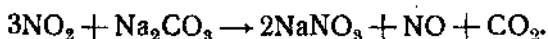
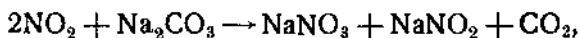
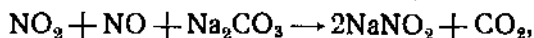
В некоторых системах, например, в системе *Фришера* поглощение хвостовых газов ведется при помощи серной кислоты по тому же самому принципу, как это делается в башнях Гей-Люссака в сернокислотных установках. Скорость поглощения с образованием нитрозилсерной кислоты здесь по сравнению с водой чрезвычайно велика, вследствие того, что поглощение происходит в виде N_2O_5 ($NO + NO_2$). Но этот способ выгоден лишь там, где образующаяся нитроза может быть использована в камерной или башенной системе, так как практика денитрации указывает на то, что необходимость концентрации регенерированной H_2SO_4 связана с большими расходами. К этому присоединяется и то обстоятельство, что при поглощении окислов азота в азотнокислотной установке мы имеем существенно иные условия работы поглотительной системы, так как на абсорбцию направляют не сухие, а влажные нитрозные газы, все время понижающие концентрацию абсорбирующей серной кислоты и тем самым вызывающие прогрессивное падение ее поглотительной способности.

В промышленную практику в довольно широких размерах вошло поглощение хвостовых газов щелочами с образованием нитритов и нитратов, которые имеют собственную потребительную ценность.

При щелочной абсорбции исходят из того, что хотя азотная кислота и является основной целью всего производственного процесса, но экономичность работы установки связана со строго определенным абсорбционным объемом, за пределами которого быстро начинает падать эффективность капиталовложений и эксплуатационных расходов. Поэтому на водное поглощение направляют лишь 90—92% окислов азота, а остальные 5—6% перелагают на

щелочную абсорбцию. В результате такого распределения абсорбционный объем по водному поглощению сокращается до 100—130 м³ на 1 т сжигаемого в сутки аммиака.

Обычно при щелочном поглощении в качестве поглотителя применяются растворы кальцинированной (Na_2CO_3) или каустической (NaOH) соды. Реакции поглощения могут быть изображены так:



По данным Научно-Исследовательского Института по удобрениям (НИУ) при абсорбции окислов азота 15—20%-ным раствором соды в первой башне щелочного поглощения образуется около 20 вес. % NaNO_2 и 80% NaNO_3 , или, иначе, на 1 моль NaNO_2 приходится 3,25 моля NaNO_3 .¹ Соответственно суммарная реакция выразится:



Исходя из этого уравнения, можно видеть, что количество вновь выделяющейся в процессе абсорбции NO будет равно 20,9%.

При поглощении хвостовых газов содой мы получаем раствор с содержанием солей в пересчете на NaNO_3 крепостью в 22%. На 1 т сжигаемого аммиака при щелочном поглощении хвостовых газов достаточно 16 м³. При этом на 1 т моногидрата HNO_3 при поглощении 5—6% остаточных окислов получается 68 кг NaNO_3 . Для осуществления процесса щелочного поглощения обычно ставят две башни. Одна из них орошается раствором соды, а другая, стоящая за аппаратами водно-кислотного поглощения, орошается щелоками, получающимися из первой башни. Башни насаживаются кольцами Рашига 50 × 50, при чем поверхность их, приходящаяся на 1 т сжигаемого NH_3 , составляет около 1250 м². Количество орошающей жидкости, приходящейся на 1 м² сечения башни, равно 4,3 м³/час.

Полученные щелока далее инвертируются до NaNO_3 .

О методах инверсии будет сказано ниже. Здесь же надо указать, что недавно *Миркин* и *Глазовая* выяснили, что коэффициент поглощения щелочами не зависит от концентрации их. Работая с несколькими последовательно соединенными башнями, при отношении окислительного объема к объему насадки равного приблизительно 2,5, они получили результаты, приведенные в следующей таблице:

¹ По данным диссертационной работы инж. В. И. Атрошенко видно, что в эти соотношения должны быть введены значительные коррективы, так как в зависимости от температуры, концентрации газов и растворов поглотителя эти соотношения значительно изменяются.

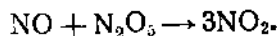
Поглощающий раствор	Первая башня			Вторая башня			Третья башня		
	Средний % NO в посту- пающих газах	Средний % NO в отходя- щих газах	Средний % поглощения	Средний % NO в посту- пающих газах	Средний % NO в отходя- щих газах	Средний % поглощения	Средний % NO в посту- пающих газах	Средний % NO в отходя- щих газах	Средний % поглощения
KOH	21,38	2,44	89	2,44	0,26	89	0,26	0,126	52
•	26,32	2,91	88	2,91	0,28	91	0,28	0,976	73
•	27,56	1,28	92	1,28	0,24	82	0,24	0,13	43
NaOH	24,56	2,58	89	2,58	0,27	90	0,27	0,1	63
•	26,56	2,88	89	2,88	0,77	74	0,77	0,43	45
•	16,6	0,75	95	0,75	0,27	64	0,27	0,14	50
Na ₂ CO ₃	16,7	5,5	68	5,5	0,98	82	0,98	0,45	53
K ₂ CO ₃ + KHCO ₃	27,0	10,45	62	10,4	5,25	50	5,25	1,9	63
KHCO ₃ + NaHCO ₃	28,1	12,7	55	12,7	5,5,45	5,7	5,45	4,2	23

Концентрации, близкие к промышленным, при исследовании применялись в третьей и отчасти во второй башне. Коэффициент поглощения, как видно из таблицы, при одинаковых условиях орошения и скорости движения газов и поглотителя орошающей жидкости приблизительно одинаков для всех видов исследованных поглотителей.

Отсюда становится понятным, что выбор щелочи является во-просом экономики, а концентрация щелочи в орошающей жидко-сти целиком предопределяется растворимостью образующихся ни-тритов и нитратов. Для KOH нельзя применять концентрацию выше 20% во избежание кристаллизации в башнях KNO₃ и KNO₂.

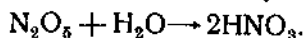
Время пребывания газа в системе по данным указанных иссле-дователей равно около 30 сек. Для завершения процесса доста-точно двух последовательно соединенных башен.

За последнее время появлялись работы, указывающие, что к концу системы, когда процесс окисления начинает отставать от скорости поглощения, желательно применять специальные меры по ускорению окисления NO путем введения в башни озона. При этом интересно отметить, что Вебб и Шелдон показали, что в растворе не происходит окисления азотистой кислоты озонем, но окисление происходит в газообразной фазе, при чем при окис-лении окислов азота до N₂O₅ только треть молекул озона оказы-вается активной. По данным Шпренгера получаемый в начале окис-ления высший окисел N₂O₅ сейчас же реагирует с окисью азота по уравнению:



Только после полного окисления NO до NO₂ становится воз-можным образование N₂O₅, а, следовательно, и непосредственное образование азотной кислоты. Скорость окисления и скорость абсорбции очень велики. Однако, нужно указать, что озонатор, работающий при 10000 V, дает озонированный газ всего с 0,5

объемных % озона. На 1 кг O_3 при озонировании воздуха идет 20 *kWh*, а при озонировании кислорода — 7 *kWh*. Следовательно, при использовании отходящих газов на образование 1 т HNO_3 нужно затратить озона:



Таким образом, на 2 HNO_3 , или на 126 кг-молей HNO_3 , нужно затратить $3O_3$ или 144 кг-молей, т. е. на образование 1 т HNO_3 необходимо озона:

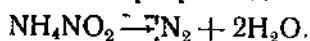
$$\frac{126}{1000} = \frac{144}{x}; \quad x = 1144 \text{ кг.}$$

Но так как на 1 кг озона расходуется 20 *kWh*, то расход энергии на 1 т азотной кислоты составит:

$$1144 \cdot 20 = 22\,880 \text{ kWh}$$

Таким образом, предлагающееся окисление озоном нитрозных газов в последних башнях связано с двумя чрезвычайно неблагоприятными обстоятельствами: во-первых, с низкой концентрацией озона в озонированных газах, а, во-вторых, с таким большим расходом энергии, что этот способ в настоящее время совершенно не может рассчитывать на промышленное применение.

Наряду с поглощением натриевыми и калийными щелочами на некоторых заводах применяется орошение последних двух башен аммиачными щелоками. В данном случае образуются одновременно нитрит и нитрат аммония. Однако, образовавшийся нитрит аммония чрезвычайно нестоек и быстро распадается, согласно уравнению:



Как показали проф. *Паскаль* и *М. Гарнье*, на скорость разложения NH_4NO_2 влияет присутствие некоторых солей и, в особенности, нитрата аммония.

Так, например, согласно исследованию *Паскаля* и *Гарнье*, первоначальное содержание NH_4NO_2 в 2,5% при 60° понижается в продолжении 1 часа до 2,10%, если раствор был чистым (кривая 1 рис. 106). При добавлении сульфата или сульфита натрия или сульфата аммония содержание нитрита аммония за час падает до 2,04% (кривая 2 рис. 106), при добавке 4% нитрата натрия — до 1,3% (кривая 3 рис. 106), и, наконец, при прибавлении 4% нитрата аммония — до 0,34% (кривая 4 рис. 106). Скорость разложения повышается с увеличением процентного содержания нитрата аммония в растворе. Кислотность раствора также увеличивает скорость разложения. Например, при 40° водный раствор, который содержит 1% нитрата аммония через 2 часа содержит еще 0,92% NH_4NO_2 , но если к 1%-ному раствору NH_4NO_2 добавить еще одинаковое количество азотной кислоты, то содержание его падает до 0,17%. Зависимость скорости разложения нитрита аммония от кислотности показана на рис. 107.

Таким образом, орошение последних башен аммиачным раствором с целью получения NH_4NO_3 (аммонийной селитры) вряд ли можно признать целесообразным, и, во всяком случае, можно заранее предвидеть, что оно связано неизбежно с потерей до $\frac{1}{3}$ окислов азота, вследствие разложения нитрита аммония, не говоря уже об опасностях взрыва в случае попадания нитритов аммония в готовую продукцию — аммонийную селитру. Для непосредственного приготовления аммиачной селитры имеется много различных способов, в том числе и способ Фаузера, опубликованный им в 1932 г. Однако, изложению этих методов мы не имеем возможности уделить места на страницах нашего курса.

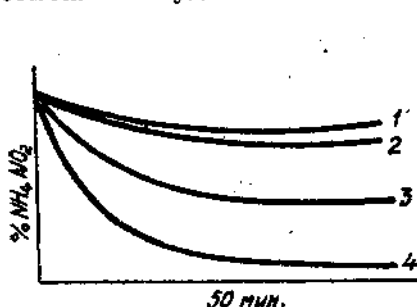


Рис. 106. Каталитическое действие солей на ускорение разложения NH_4NO_2 .

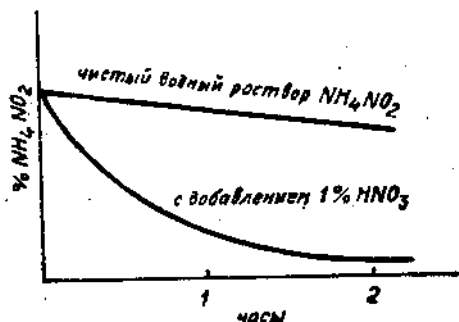


Рис. 107. Влияние кислотности раствора на скорость разложения NH_4NO_2 .

ПРАКТИЧЕСКОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ БАШЕННЫХ СИСТЕМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Рассмотренные выше основы процессов окисления NO и превращение окислов азота в HNO_3 дают нам возможность перейти к изучению отдельных типов башенных систем, которые применялись в практике азотного дела в различных странах. Нельзя при этом не отметить, что на конструкции башенных установок при окислении аммиака контактным способом, во многом повлиял их прототип — поглотительные башни, которые применялись для поглощения сильно разжиженных окислов азота в дуговом способе получения азотной кислоты. Во многих случаях в практику контактного производства азотной кислоты без критики и без учета особенностей данного производства и существующих концентраций нитрозных газов, переносились конструкции башен, заимствованные из установок в Рюкане и Нотодиене. Но таков неизбежный ход всякого прогресса, а в том числе и технического, путем исправлений и улучшений несовершенных форм переходить к высшим технологическим и аппаратурным оформлением того или иного процесса.

Большой интерес представляет немецкая установка в Хёхсте, по существу являющаяся прототипом башенных установок. В ней газы

выходящие из контактных аппаратов, содержат только то количество кислорода, которое необходимо для превращения сожженного аммиака в трехокись азота. Горячие газы с температурой не ниже 150° проводят по чугунным трубам до холодильника поглотительной установки, в котором применяют принцип быстрого охлаждения, для выделения из нитрозных газов, полученной при каталитическом окислении аммиака, воды, прежде чем окись азота успеет начать окисляться. Для этого газы проводят в специальные холодильники, где из них при их соприкосновении с охлаждаемыми металлическими стенками быстро конденсируются пары воды, после чего они смешиваются с добавочным воздухом и направляются в четыре ряда поглотительных башен.

Каждая из четырех групп поглотительных башен имеет впереди холодильную установку, обычно двоякую для того, чтобы иметь необходимый резерв на случай остановки или аварии с одним из холодильников. Впереди каждой серии башен помещается 16 холодильников.

Схематическое изображение холодильника дано на рис. 108. Каждый из холодильников состоит из двух отдельных, одинаково построенных и расположенных один над другим элементов, состоящих из двух концентрических алюминиевых цилиндров, находящихся друг от друга на расстоянии 1 см; общая высота этих цилиндров 2 м, а внешний диаметр 80 см. В каждый такой элемент нитрозный газ поступает через вертикальную алюминиевую трубу, заканчивающуюся четырьмя трубчатыми отрогами, через которые газ поступает в кольцевое пространство концентрически расположенных элементов. В нижней части холодильника газ снова по трубчатым отрогам

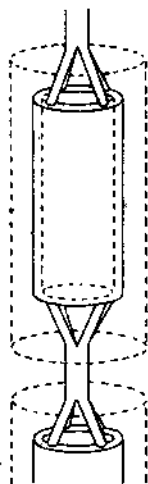


Рис. 108.

входит в общую трубу, снова разветвляющуюся для правильного распределения газа в кольцевом пространстве нижней части холодильного элемента. Каждый такой элемент погружен в железный цилиндр, в котором циркулирует холодная вода. Газы, после соприкосновения с холодными поверхностями алюминиевых цилиндров, имеющих общую поверхность в каждой группе башен в 128 м^2 , приходят к основанию первой башни с температурой от 10 до 30° в зависимости от времени года. Нужно указать, что эти холодильники являются единственной частью поглотительной установки, в которой на заводе в Хёхсте применяют алюминий.

Из 8 абсорбционных башен первые шесть построены из кислотоупорной керамики, сложенной на силикатной замазке, а две последние башни — железные, футерованные внутри кислотоупорным кирпичом. Назначение последних башен заключается в улавливании хвостовых газов при помощи щелочного орошения. Высота этих башен 12,5 м, диаметр 6 м. Башни расположены на фундаментах вышиной в 5 м. Вытяжная труба в конце системы

имеет высоту 130 м; эта труба облегчает циркуляцию газов в системе и служит для вывода из нее отработанных газов. Схематически поглотительная установка изображена на рис. 109.

Стенки поглотительных башен, работающих с кислотным орошением, строятся из трех слоев кислотоупорного фасонного кирпича. Кирпич кладется так, чтобы швы располагались в разбежку, т. е. чтобы они не приходились один против другого, но были бы покрыты массивным телом кирпичей следующего слоя для уменьшения возможности просачивания кислоты между швами. Средний слой состоит из плиток, за которым следует слой фасонных кирпичей с канавкой в нижней части во избежание застаивания орошающей кислоты в швах и механического размывания.



Рис. 109.

Схематически кладка показана на рис. 110.

Башни в Хёхсте имеют одну особенность, на которую следует обратить внимание: внутреннее пространство башен разделено вертикальной стеной, вследствие чего газ циркулирует снизу вверх в первой половине башни и сверху вниз во второй половине, идя таким образом то в противотоке с орошающей жидкостью, то параллельно ей. Насадка башни состоит из небольших керамических цилиндров, подобных применяемым для насадки в башнях Гловера в сернокислотном производстве. Как

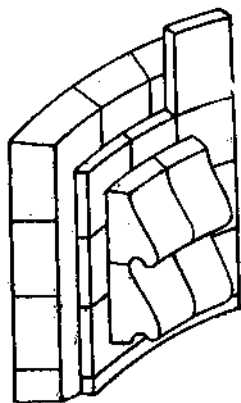


Рис. 110.

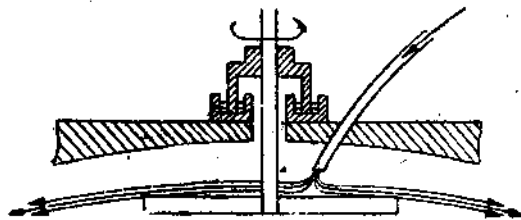


Рис. 111.

уже указывалось, к охлажденным газам перед входом их в первую поглотительную башню добавляют вторичный воздух, необходимый для возможно полного окисления NO и образования HNO_3 . Во время окислительных и поглотительных процессов происходит нагревание циркулирующих газов и орошающей жидкости, вследствие происходящих при этом экзотермических реакций. Циркуляция орошающих кислот в башенной системе происходит с помощью центробежных насосов, построенных из хромоникелевой

стали. Каждый из насосов подает в трубопроводы 15 м^3 орошающей жидкости в час.

Распределение кислоты сверху башни по насадке производится с помощью достаточно хорошо работающего разбрызгивателя, состоящего из круглой фарфоровой пластинки, вращающейся около вертикальной оси со скоростью 100 об./мин. Схематическое изображение такого разбрызгивателя дано на рис. 111.

Первые 6 башен орошаются кислотой, которая постепенно перекачивается из одной башни в другую, по принципу противотока. Таким образом, в последней башне кислотного орошения, стоящей перед железными башнями щелочного орошения, газы с уменьшенной концентрацией окислов, поглотившихся в предыдущих башнях, встречаются с самой слабой кислотой, обладающей максимальной абсорбционной способностью. В первой же башне, где орошающая жидкость обладает наибольшим процентом кислоты, она встречается с наиболее концентрированными нитрозными газами.

Кислота, поступающая на орошение башен, охлаждается перед каждой башней, при помощи ферросилициевых холодильников, состоящих из труб диаметром в 10 см, имеющих общую длину в 1000 м, что дает возможность поддерживать температуру орошающей кислоты не выше 40° .

Щелочное орошение осуществляется в последних двух башнях, также с применением охлаждения орошающих их щелоков. Для щелочного орошения применяют соду, раствор которой крепостью до 20% приготавливают в специальных растворителях емкостью в 20 м^3 каждый.

При нормальной работе, т. е. тогда, когда каждый ряд башен дает 50—60 т HNO_3 в сутки, в кислотных башнях поглощается всего лишь 75—80% окислов азота, а остальная часть поступает на абсорбцию в башни щелочного поглощения и, таким образом, достигается уменьшение до 4% общих потерь окислов азота, но все же при этом следует помнить, что $\frac{1}{5}$ продукта при таком способе работы получают в виде нитрата. Что касается установки в Оплау, то там нитрозные газы из контактных аппаратов поступают по трубопроводам с температурой несколько ниже 150° в три одинаковые серии грандиозных башен, наполненных кварцем, объем которых рассчитан на полное окисление окислов азота с превращением их в азотную кислоту.

В каждой серии передняя башня имеет 15 м высоты, при диаметре в 6 м, построена из кварцита и обтянута листовым железом, как это делается в Норвегии для абсорбционных башен. Первая башня не имеет насадки и является просто холодильным аппаратом с надлежащим окислительным пространством. Четыре последующих башни имеют 25 м высоты и диаметр в 6 м каждая. Они работают как абсорбционные башни с постоянной циркуляционной системой кислотного орошения. Кислота, орошающая башни точно так же как и в Хёхсте, проходит через холодильники для поддержания необходимой температуры, обеспечивающей достаточную

интенсивность абсорбционного процесса. Все эти башни соединены друг с другом то сверху, то снизу, так что газы проходят в них попеременно то сверху вниз, то снизу вверх, как это показано на рис. 112.

Кроме четырех башен кислотного орошения в каждой серии имеются еще две, стоящие последними, башни, орошающиеся содовым раствором.

Орошающая жидкость стекает из трех, стоящих в ряд, башен всех трех серий в один общий резервуар из кислотоупорного кирпича емкостью в 20 м^3 , устроенный ниже уровня дна башен. Из резервуара орошающая жидкость насосом из ферросилиция подается на верх трех последующих башен в количестве 100 м^3 в час. Поданная на верх башни кислота распределяется по насадке при помощи специального распределителя.

Благодаря устройству первой окислительной башни и мощному холодильнику для понижения температуры орошающей кислоты, удастся значительно снизить процент не превращенных в азотную кислоту окислов азота. В установке над башнями устроен подвижный подъемный кран на случай ремонта той или другой башни. Большим недостатком поглотительной установки в Оппау является

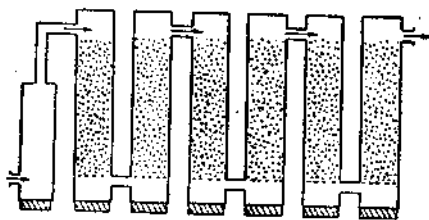


Рис. 112.

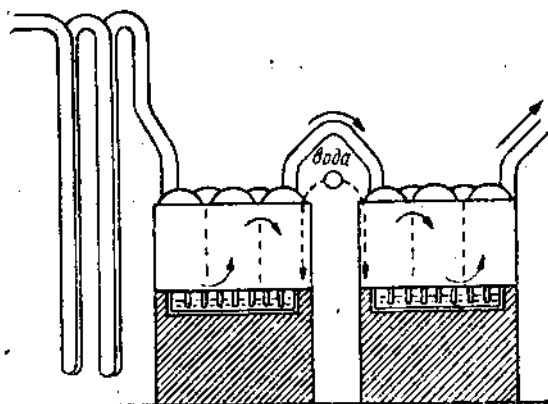


Рис. 113.

неоднородность материала, из которого построены абсорбционные башни (кварцит, кислотоупорный кирпич и т. п.). Такая неоднородность материала приводит к просачиванию из башен кислоты и к нарушению их работы вследствие недостаточной стойкости применяемого материала. Надо полагать, что неоднородность материала допущена вследствие необходимости применения во время войны наиболее доступных материалов.

Не менее интересны поглотительные установки азотных заводов, возникших во Франции во время войны. По существу они являются несколько улучшенной копией установки *Оствальда* в Вильварде в Бельгии. Абсорбционная установка в Ангулеме состоит из системы охлаждения и поглотительных башен. Горячие

газы, выходящие из контактных аппаратов, проходят сначала в холодильную установку, состоящую из четырех алюминиевых труб в 8 м длины и 35 см диаметром каждая, соединенных в одну серию, как это показано на рис. 113.

Длину этих труб можно по желанию укоротить на половину путем удаления одного патрубка, что бывает необходимо делать иногда в зимние морозы во избежание конденсации нитрозных газов и образования на стенках трубопроводов росы, вызывающей разъедание металла, особенно в местах спайки. Для этого необходимо следить за тем, чтобы температура нитрозных газов после выхода из холодильной системы была не ниже 124° .

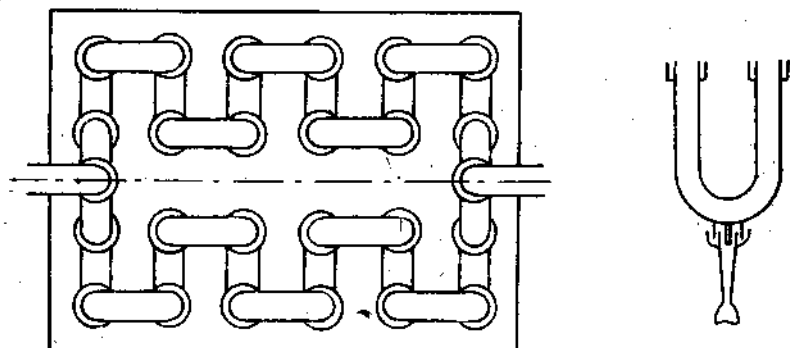


Рис. 114.

После холодильников газы входят в керамиковые, охлаждаемые водой, трубы, по существу представляющие из себя орошаемый холодильник. Здесь начинается конденсация водяных паров и образование HNO_3 вследствие начинающегося уже в холодильнике окисления окиси азота.

Для батарей в 40 контактных аппаратов устанавливают два работающих последовательно холодильника, каждый из которых состоит из 12 гончарных U-образных труб диаметром в 30 см и в 1,5 м высоты, соединенных друг с другом полукруглыми соединительными патрубками при помощи гидравлических затворов, как показано на рис. 114.

Эти гончарные трубы установлены в двух бассейнах с охлаждающей водой, через дно которых проходят вертикальные отростки-патрубки для стекания кислоты, образовавшейся из окислов абсорбированных сконденсировавшимися парами воды. Патрубки по выходе их из дна бассейна снова образуют гидравлическое соединение с трубкой, по которой отводится конденсат в специальный сборник. Кислота в сборнике закрывает нижнюю часть трубки, препятствуя таким образом утечке нитрозных газов из холодильника.

Собравшийся в холодильнике конденсат подается в циркуляционную систему орошения башен.

Газы поступают из контактных аппаратов по общей трубе в трубы двоянных холодильников и после выхода из них снова соединяются в общем трубопроводе, из которого или поступают, в случае необходимости, в последующий холодильник, или непосредственно после их охлаждения в поглотительные башни. Охлаждение в этих установках обеспечивается циркуляцией воды в бассейнах, имеющих в основании $3 \times 2,5$ м и 1,5 м высоты.

Пребывание газов в холодильниках в продолжении 25 сек. понижает их температуру со 120° до 95° в холодильнике, расположенном в первом бассейне, и от 95° до $45-50^\circ$ — во втором. В этих холодильниках конденсируется приблизительно около 15% окислов азота в виде 25—30%-ной HNO_3 и некоторого количества HNO_2 (от 0,2 до 1,5%).

В Ангилеме для абсорбции окислов азота, поглотительная установка состоит из 7 башен, в каждой из которых газы циркулируют снизу вверх навстречу орошающей насадке кислоты. Последняя, седьмая башня, орошается водою, при чем

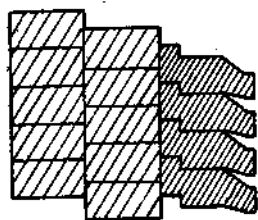


Рис. 115.

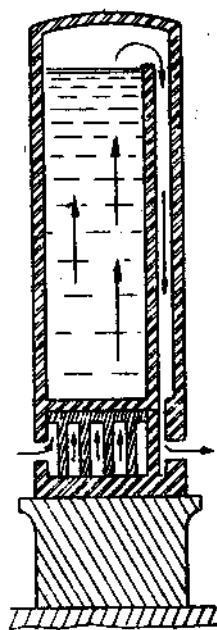
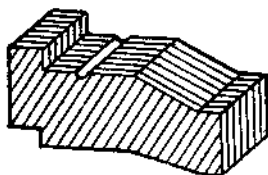


Рис. 116.

орошающая жидкость, по достижении в каждой из башен предела поглощения, постепенно обогащается азотной кислотой и перекачивается из башни на следующую башню, пока не дойдет до первой башни, которую и покидает с содержанием 50% HNO_3 . Башни имеют по 12,5 м высоты и диаметр в 4,90 м каждая при внутреннем диаметре в 4,15 м и устанавливаются на фундаменте высотой в 2,5 м. Дно башен устроено из нескольких рядов хорошо просмоленных кислотоупорных кирпичей, соединенных в нижних рядах при помощи смолы, а в верхних — при помощи силикатной замазки.

Верхняя часть башни образует свод над насадкой. Стенки внизу кладутся из трех слоев, а наверху из двух слоев фасонных, специально обожженных кислотоупорных кирпичей, швы кладки слоев которых не совпадают, во избежание просачивания кислоты. Внутренний слой кладется из кирпичей со стоком и канавками в целях предохранения кладки от размывания швов и просачивания через них кислоты. Схематическое изображение кладки показано на рис. 115.

В середине башен устроен внутренний газоход, имеющий размер $0,35 \times 0,70 \text{ м}$ и в $0,20 \text{ м}$ от дна, оканчивающийся переходной трубой, соединяющей башню со следующей за ней поглотительной башней (рис. 116).

Соединение двух, рядом стоящих, башен производится при помощи полукруглого патрубка и гидравлических запоров (рис. 117).

Насадка помещается на кирпичных колосниках из вольвиковой лавы в 30 см толщины, расположенных на ряде столбов также из вольвикового камня высотой в $1,30 \text{ м}$. Высота насадки 8 м , при чем свободное пространство над насадкой функционирует как окислительная башня.

Хотя башни с внешней стороны и обтянуты железными обручами, однако, они все же не могут выдерживать значительного бокового давления, и поэтому насадка должна быть устроена из правильно уложенных фасонных кирпичей, давление которой, передавалось бы на дно и фундамент башни. С этой целью применяют насадку, имеющую в поперечном разрезе вид рельсы и состоящую из отдельных фасонных кирпичей длиной в $0,22 \text{ м}$, в

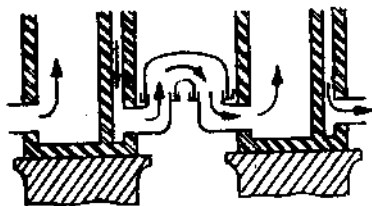


Рис. 117.

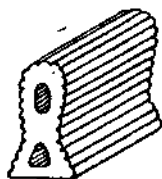


Рис. 118.



Рис. 119.

$0,15 \text{ м}$ высотой и в $0,6 \text{ м}$ шириной. Насадочный кирпич имеет на поверхности ряд горизонтальных канавок, идущих параллельно (см. рис. 118).

Насадочный кирпич укладывают в башне параллельными рядами, расположенными один над другим в поперечном направлении. Иногда такую насадку заменяют пустотелыми кирпичами с четырьмя отверстиями (см. рис. 119). Внешняя поверхность таких кирпичей имеет вертикально идущие желобки. Недостатком такой насадки является застой орошающей жидкости в щелях между насадкой и, кроме того, создается неправильное орошение при плохом контакте орошающей жидкости с нитрозными газами. Орошаемая поверхность в каждой башне равна 2700 м^2 . Основным недостатком такой насадки заключается в чрезвычайно большом весе ее, достигающим приблизительно 100 т , что вместе с весом стен башен составляет 260 т . Вследствие такого большого давления собственного веса башни и насадки на фундамент, требуется чрезвычайная тщательность при постройке фундамента, с непременно предварительным исследованием грунта и строгим соблюдением необходимой глубины закладки.

Орошающая жидкость, циркулирующая в башнях, собирается в трех керамиковых сборниках по 1500 л каждый, питающих четыре автомата, подающих орошающую кислоту на верх башен по алюминиевым трубам в количестве 15 м³ в час. Орошающая кислота непрерывно перетекает из одной башни в другую. Кислота на верху башни поступает в турило, из которого она выливается на насадку через просверленную трубу, имеющую вид наконечника лейки — браузе, или через прямую трубу, из которой кислота падает на чечевицу из вульвика и разбрызгивается по насадке, как это показано на рисунке 120.

Иногда распределение орошающей насадку жидкости регулируют, помещая сверху насадки слой кусков кварца размером в 8—5 см на высоту 2—3 м. Для охлаждения орошающей кислоты применяются алюминиевые змеевики с наружным орошением, имеющие 8 см в диаметре и 70 м в длину. Устройство холодильных змеевиков необходимо для удаления тепла, выделяемого в результате реакций, происходящих внутри башен.

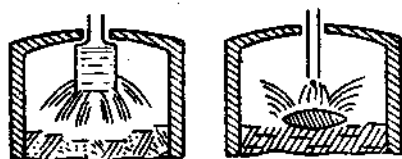


Рис. 120.

В такой установке газы пребывают в каждой башне 24 мин., двигаясь приблизительно со скоростью 0,42 м/мин.

Ежесуточная производительность установки равна приблизительно 10 т HNO₃ в пересчете на моногидрат или 20 т 50%-ной кислоты. Изменение концентрации HNO₃ в орошающей жидкости при нормальном содержании окислов азота в нитрозных газах по отдельным аппаратам поглотительной установки дано в следующей таблице:

Название поглотительных аппаратов	Окислы азота в пересчете на HNO ₃ в г в 1 м ³	% HNO ₃ , содержащейся в орошающей насадку жидкости
Поступающий газ	210 — 230	
1-ая башня	от 198 до 175	от 53,85 до 48,5
2-ая башня	от 192 до 162	от 49,5 до 41,5
3-ья башня	от 149 до 80	от 32,5 до 20,2
4-ая башня	от 96 до 41	от 32,5 до 20,2
5-ая башня	от 41 до 13	от 20,2 до 10,7
6-ая башня	от 19 до 7	от 10,7 до 5,5
7-ая башня	от 11 до 1	от 5,5 до 0,0

Кислоту, сконденсированную в холодильниках, как это видно из приведенной таблицы, необходимо подавать в четвертую башню. Летом при значительном повышении температуры иногда случается, что крепость кислоты в первой башне, вследствие ухудшения абсорбции в ней, уменьшается при повышении крепости во вто-

рой. Например, летом в июле месяце наблюдали содержание азотной кислоты в орошающей 1-ую, 2-ую и 3-ью башню жидкости в 49,2%, 49,9% и 42,4%. Потери в конце системы могут колебаться между 1,5% до 5% и в среднем составляют 2—3%, снижаясь при хорошем охлаждении до 1—2%. Потери преимущественно зависят от средней температуры в башнях, которая в свою очередь зависит от внешней температуры и от степени охлаждения орошающей насадку кислоты.

Чтобы ускорить окисление окиси азота и уменьшить величину башен, применяли вдувание воздуха в низ первой башни, что не дало, однако, положительных результатов.

Такое вдувание приводит к значительному увеличению выделения тепла, что вызывает смещение максимального поглощения окислов азота и превращения их в азотную кислоту от первой башни абсорбционной системы в сторону последней башни, при чем даже при оптимальном объеме воздуха уменьшение потерь окислов достигает всего лишь $\frac{1}{4}$ обычной величины при снижении крепости получаемой кислоты.

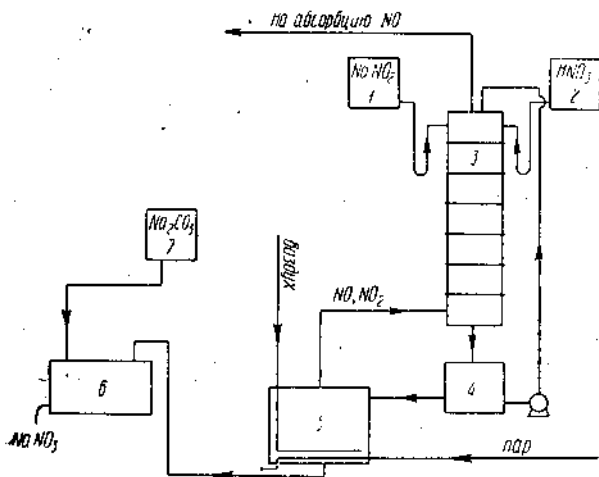


Рис. 121. Схема инверсионной установки. 1 — напорный бак с NaNO_2 ; 2 — напорный бак с HNO_3 ; 3 — инверсионная башня; 4 — сборник; 5 — инвертор; 6 — нейтрализатор; 7 — напорный бак с Na_2CO_3 .

Единственный способ уменьшить потери до минимума при работе под атмосферным давлением и в обычных условиях охлаждения заключается в обработке отходящих нитрозных газов щелочью в небольших башнях, устанавливаемых в конце системы. Эти башни орошаются насыщенным раствором углекислого натрия. Получаемый в первой башне щелочного орошения смешанный раствор нитрита и нитрата подвергается превращению в азотно-кислый натрий путем инверсии, т. е. посредством обработки 50%-ной кислотой. Реакция превращения нитрита в нитрат:

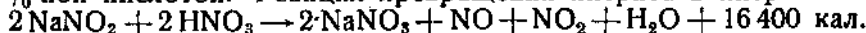


Схема инверсионной установки сист. Гипрохима дана на рис. 121.

В инверсионную башню непрерывно подаются из напорных баков щелока и кислота в нужных количествах. Выделяющиеся окислы, проходя навстречу инвертируемой жидкости, отводятся затем в первую башню щелочного охлаждения. Процесс ведется в кислой среде. Из инверсионной башни раствор поступает в ней.

трализатор, где к нему добавляется сода, после чего он подается на выпарку для получения чистой азотнокислой соли.

Инверсионная башня состоит из 10 керамиковых колец диаметром 1000 мм при общей высоте в 7000 мм. Башня насажена кольцами 50 × 50 мм. Для лучшего перемешивания и более тесного взаимного соприкосновения инвертируемый раствор и азотная кислота непрерывно подаются на верх башни насосами, распределяясь там по насадке.

Количество жидкости, приходящейся на 1 м² сечения башни, равно 27,5 м³/час. Из инверсионной башни для завершения реакции жидкость подается в инвертор, представляющий из себя цилиндрический резервуар из кислотоупорной стали V2A с диаметром в 2500 мм и высотой 2000 мм. В нем расположены змеевики для подогрева инвертируемой жидкости, в которые поступает пар при 4 атм. Время пребывания раствора в инверторе при непрерывной работе и заполнении на три четверти равно 5 ч. 15 мин. К инвертору подведен воздух для продувки. Такая установка дает возможность переработки 204 кг в час, при содержании в щелоке 30% нитрита с общей его концентрацией в пересчете на NaNO₂ в 22,6%.

Наряду с поглощением остаточных окислов азота щелочью в двух последних башнях, применяется также их улавливание серной кислотой с образованием нитрозы.¹ В этом отношении интересен способ, предложенный инж. И. М. Либинсоном. По способу Либинсона начальное поглощение окислов азота производится в башнях с 70—75%-ным использованием начального количества окислов. После башен, которые орошаются HNO₃, газы поступают в башню Гей-Люссака, в которой поглощение производится серной кислотой в 60° Вё. Практически здесь происходит почти полное поглощение остаточных окислов азота и, во всяком случае, не ниже 95% количества, поступившего в башню Гей Люссака. Из башни нитрозу подают в специальную колонку, устанавливаемую в начале системы, как видно из рис. 122.

Колонку-денитратор делают из кислотостойкого металла, при чем ее конструкция отвечает обычному типу дистилляционных колонн. Сверху в колонку поступает нитроза, переходящая по переточным трубам вниз колонны через ряд пассетов, пронизываясь на своем пути током нитрозных газов, поступающих из контактных аппаратов. Благодаря высокой температуре газов, проходящих через колонку, происходит денитрация нитрозы; выделяющиеся при этом окислы азота снова поступают в цикл. Денитрированная серная кислота, выходящая из колонки, имеет температуру близкую 130—140°, а выходящие газы — около 260°. Газы из денитрационной колонки с содержанием приблизительно 13,5% окислов

¹ Интересные данные получены в отношении поглощения окислов азота серной кислотой в диссертационной работе инж. А. Н. Цейтлина, проведенной в лаборатории основной химии Харьковского технологического института (диссертация 1934 г.).

азота поступают в другую колонку — рекуператор. Эта колонка, сделанная из кислотоупорного металла, орошается сверху азотной кислотой крепостью приблизительно в 50%, полученной в первой поглотительной башне. В рекуператоре происходит дальнейшее охлаждение нитрозных газов до 150—160°, т. е. до температуры выше точки конденсации азотной кислоты и паров воды. Колонка работает по методу параллельного тока. Охлажденные таким образом газы до поступления их в абсорбционные башни поступают в небольшую башню-холодильник на орошение 20—25%-ной азотной кислотой, после которого температура газа падает

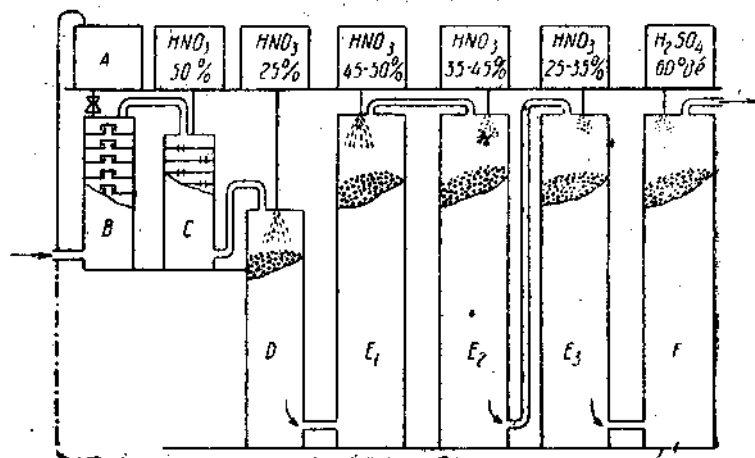


Рис. 122.

до 40—45°. Из башни-холодильника газы поступают в абсорбционные башни, наполненные на $\frac{3}{4}$ их высоты кусками кварца величиною от 30 до 60 мм. Верхнюю четверть башенного пространства оставляют пустой в качестве окислительного пространства. Орошение башен производят при помощи атомизатора (разбрызгивателя) азотной кислотой, определенной для каждой башни крепости. После последовательного прохождения через три поглотительные башни газы поступают в башню Гей-Люссака, где и происходит окончательное поглощение окислов азота, и цикл возобновляется.

Возвращаясь к рассмотрению установки в Ангулеме, следует отметить, что применение в ней громадных башен *Оствальдовского* типа, заимствованных в сущности у Норвежских установок для получения азотной кислоты окислением азота воздуха в так называемом дуговом способе, нельзя считать логичным для газов в 7—8 раз более богатых окислами азота, чем нитрозные газы, в дуговом способе. В громадных башнях *Оствальда*, имеющих и

соответствующую своей величине большую стоимость, охлаждение производят лишь при помощи орошающей жидкости, вследствие чего в них получается недостаточное поглощение при длительном пребывании газов в башнях.

В результате накопления заводского опыта выявилась возможность получать лучшие результаты с более дешевыми поглотительными установками, пуская нитрозные газы на циркуляцию в небольшие башни, построенные из керамических колец диаметром около 1000 мм и наполненные беспорядочно расположенными в них в качестве насадок кольцами Рашига. При применении охлаждения стенок башен и циркулирующей жидкости оказалось возможным при объеме в 30 раз меньшем за время в 15 раз более короткое, нежели в башнях *Оствальда*, поглощать $\frac{3}{4}$ окислов азота. Только

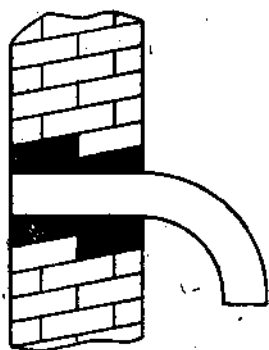


Рис. 123.

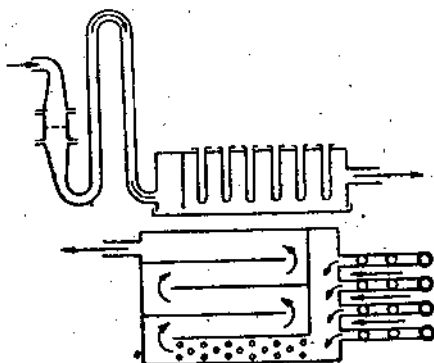


Рис. 124.

после этого первоначального поглощения, когда газы по своей концентрации приближаются к „норвежским“ газам, необходимо пользоваться длительным соприкосновением между абсорбируемыми газами и поглощающей жидкостью, которое и осуществляется в башнях большого размера. Таких больших башен достаточно двух вместо семи в старых установках. Это уменьшает стоимость установки по крайней мере на половину.

Применение вышеуказанного принципа позволило удвоить мощность абсорбционной установки, состоявшей из 6 больших башен старого типа, путем применения охлаждения и постройки четырех небольших орошаемых башен диаметром в 1 м и вышиною в 5 м.

В Англии для постройки башен применяют кислотоупорный кирпич, имеющий специальную форму, дающую возможность производить кладку стен башни таким образом, что швы кладки имеют наклон внутрь башни, как это показано на рис. 123, что создает препятствие размыванию швов и просачиванию жидкости наружу. В американских установках нитрозные газы, после контактных

аппаратов поступают в паровой котел, из которого затем их подают в холодильник, состоящий из труб, сделанных из хромистой стали. Из холодильника газы проходят в окислительную, а затем и поглотительные башни. Устройство холодильника заслуживает, вследствие своей оригинальности, как это видно из рис. 124, особого внимания.

Этот холодильник состоит из ящика, построенного из кислотоупорной керамики или вульфового камня, смонтированного на алюминиевой сковороде. Основание ящика $6,75 \times 8$ м при высоте стен в 2,25 м и при толщине в 0,35 м. Ящик разделен одной поперечной и четырьмя продольными перегородками, которые вынуждают газ проходить в ящике зигзагообразный путь. Через верхнюю крышку ящика входит ряд закрытых с одного конца труб из ферросилиция,



расположенных в шахматном порядке. Охлаждающая вода проходит через внутреннюю вертикальную трубу и выходит на поверхность верхней покрышки, проходя таким образом снизу доверху большую трубу, соприкасающуюся своей внешней поверхностью с нитрозными газами. С покрышки ящика вода стекает по специальной спускной трубе в циркуляционный сток. Устройство труб показано на рис. 125. Кислота, конденсирующаяся в холодильном ящике, содержит

Рис. 125. ...приблизительно 20% HNO_3 .

Из холодильника газы поступают в окислительную башню, а потом в поглотительные башни. Устройство башен, насаженных керамиковыми кольцами, показано на рис. 126. Число и размер башен изменяются в зависимости от размера производства.

В старых американских установках нередко встречаются квадратные абсорбционные башни в 25 м высотой со стороной квадрата в 4,5 м. Газы в них циркулируют попеременно снизу вверх в одной башне и сверху вниз в последующей (см. рис. 127).

При этом характерно, что только 8 м башни занято насадкой, расположенной на гранитной решетке, находящейся на высоте 1 м от основания. Насадка состоит из керамиковых кислотоупорных цилиндров и орошается при помощи распределяющих алюминиевых труб, имеющих специальные дырчатые наконечники, подобные применяемым для обыкновенных садовых леек. Значительная часть башни представляет большое окислительное пространство

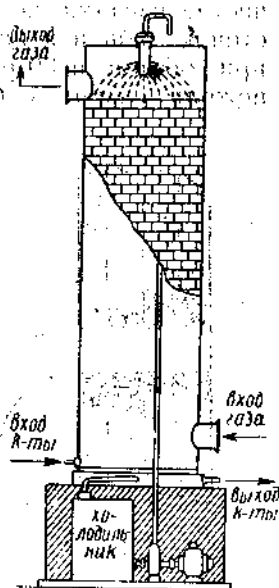


Рис. 126.

и, таким образом, применение двойного объема башни дает уменьшение площади поглощательной установки, и возможность иметь в одной башне аппарат для одновременного поглощения и окисления окислов азота. Оригинальным в американских установках является и использование артезианских колодцев для охлаждения орошающей жидкости. Эти колодцы устраиваются возле башен, имея и зимой и летом холодную воду с постоянной температурой. В колодцы погружают ферросилициевые трубопроводы длиной в 35 м и по ним заставляют циркулировать орошающую насадку жидкость, как это показано на рис. 128.

Что касается пользования для орошения водой из озер и рек, то температура их воды в жаркие дни летом значительно понижает работу холодильных установок.

При рассмотрении башенных способов поглощения окислов азота нельзя обойти молчанием также и систему Паулинга, схема которой представлена на рис. 129.

Окисленные газы после выхода из контактных аппаратов системы Бамага поступают в паровые котлы, где охлаждаются до температуры в 160° . Последующее охлаждение производится в 2 холодильных башнях.

В первой холодильной башне газы охлаждаются до 45° орошающей кислотой. Затем они поступают во вторую холодильную башню, из которой идут в 6 последовательно соединенных абсорбционных резервуара. Холодильные башни построены из железобетона и имеют диаметр 2800 мм при высоте 5850 мм. Внутри башни футерованы кислотоупорными плитками, ставящимися на кислотоупорном цементе. Плитки кладутся в 2 слоя. Толщина плиток первого слоя равна 80 мм, второго — 30 мм. Толщина башенных стенок 220 мм. Насадка башен состоит из колец Рашига, орошаемых при помощи разбрызгивателя, установленного в центре свода башни. Объем башни 38 м³. Объем реакционного пространства 29 м³. Поверхность насадки 300 м².

Первый, второй и третий абсорберы представляют железобетонные резервуары с диаметром 2700 мм при высоте 5800 мм. Толщина железобетона 200 мм. Каждый абсорбер разделен двумя поперечными стенками на 4 части. Все они наполнены насадкой из керамиковой щебенки с поперечником около 7 мм. Объем без насадки равен 23 м³. Реакционный объем 15 м³. Поверхность насадки 2996 м². Четвертый, пятый и шестой абсорберы имеют диаметр в 2760 мм

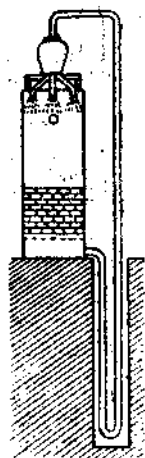


Рис. 128.

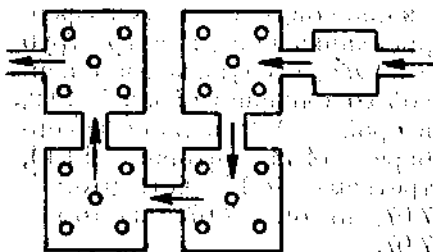


Рис. 127.

и высоту в 4200 мм. Внутри их помещаются два полых цилиндра с отверстиями для прохождения газа. В кольцевое пространство между цилиндрами помещена насадка, состоящая из керамикового боя, разбитого на кусочки с поперечником около 7 мм. Газ поступает сверху в центральную часть и, пройдя через насадку, уходит сбоку. Объем абсорбера 23 м^3 . Реакционный объем $16,2 \text{ м}^3$. Поверхность насадки 1337 м^2 .

Каждый холодильный и абсорбционный аппарат имеет холодильник, сборник кислоты на 1000 л и насос для перекачки и циркуляции орошающей жидкости.

Поверхность в м^2 холодильников, сделанных из ферросилиция при диаметре труб в 50 мм, следующая: при первой холодильной башне—49,2, второй—21,2, первом абсорбере—14,14,—втором—14,14, третьем—14,14, четвертом—7,07, пятом—7,07, шестом—7,07.

Производительность насосов, обслуживающих поглотельную установку, следующая: при первой холодильной башне имеются 2 насоса с общей производительностью в $30 \text{ м}^3/\text{час.}$, при второй холодильной башне 1 насос с производительностью $12 \text{ м}^3/\text{час.}$, при каждой из шести абсорбционных башен по одному насосу с производительностью $12 \text{ м}^3/\text{час}$ каждый. Орошение абсорбционных башен происходит периодически, при чем кислота

передается на верх башен в керамиковые сосуды, откуда с помощью специальных приспособлений периодически поступает в абсорберы.

Концентрация получаемой кислоты в ‰ по башням следующая:

1-ая холодильная башня	35‰	3-ий абсорбер	300‰
2-ая	480‰	4-ий	340‰
1-ый абсорбер	480‰	5-ый	250‰
2-ой	450‰	6-ой	130‰

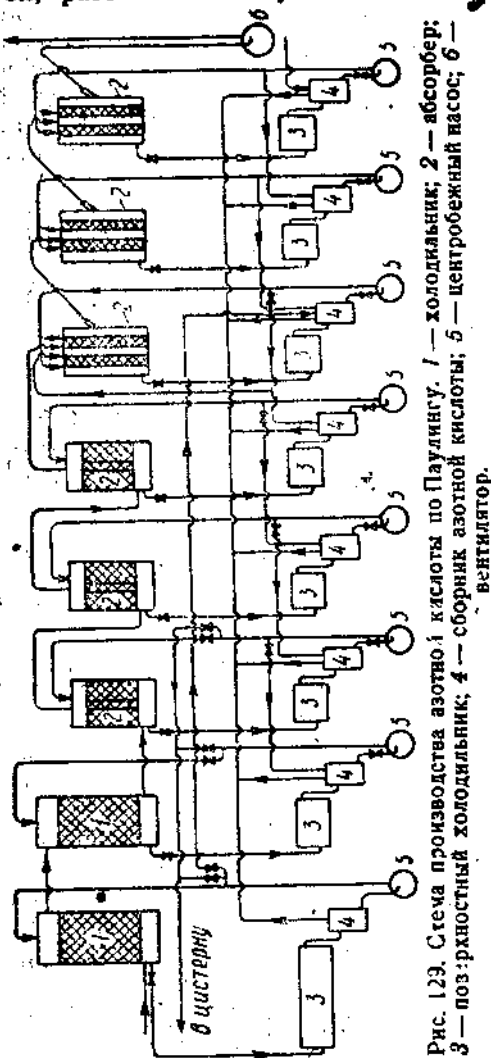


Рис. 129. Схема производства азотной кислоты по Паулингу. 1 — холодильник; 2 — абсорбер; 3 — поверхностный холодильник; 4 — сборник азотной кислоты; 5 — центральный насос; 6 — вентилятор.

Часть кислоты из первой холодильной башни поступает в четвертый абсорбер.

Система работает под следующим разрежением:

Холодильная башня	мм вод. ст.
1-ая	30—35
2-ая	40—60
Абсорбер	
1-ый	90—120
2-ой	120—180
3-ий	170—200
4-ый	180—240
5-ый	190—250
У вентилятора	200—260

Объем поглотительной установки без насадки равен 55 м^3 на 1 т сжигаемого NH_3 в сутки. Выход по абсорбции 86% . Средняя крепость получаемой готовой азотной кислоты 47% . Объем насадки составляет 58% от всего объема системы. Поверхность насадки $2700—3400 \text{ м}^2$ на 1 т сжигаемого NH_3 в сутки. При уменьшении нагрузки на систему, при соотношении 150 м^3 на 1 т сжигаемого в сутки NH_3 , выход по абсорбции повышается до $92—94\%$. Особенностью этой системы является периодичность орошения башен, благодаря чему происходит чередование в башенном пространстве поглотительных и окисляющих процессов.

Следует также коснуться и установки Уде, работающей под атмосферным давлением (рис. 130).

Система Уде оборудована контактными аппаратами Бамага или специальными трубчатыми аппаратами с катализатором из плати-

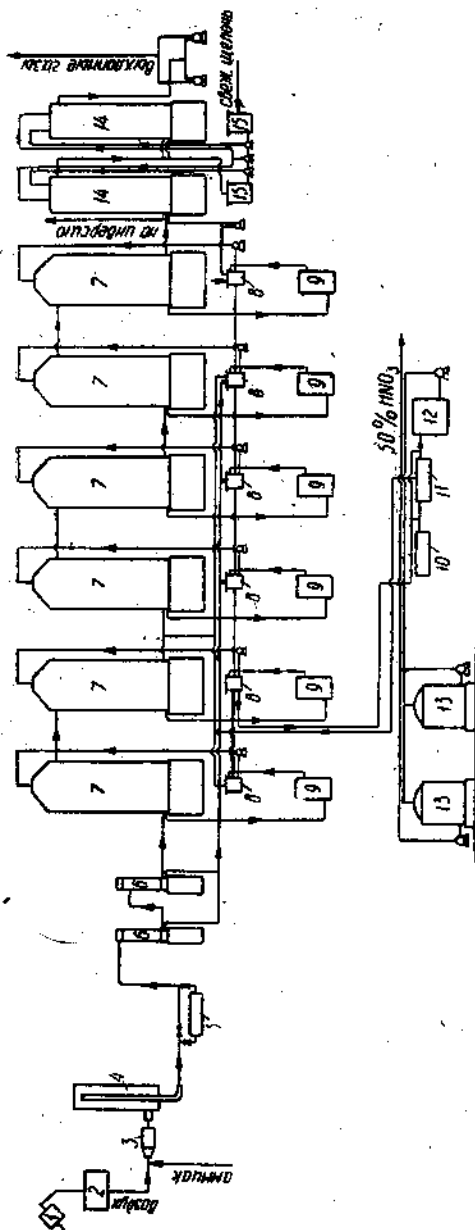


Рис. 130. Схема производства азотной кислоты по Уде. 1 — предварительный фильтр; 2 — матерчатый фильтр; 3 — смеситель; 4 — контактный аппарат; 5 — паровой котел; 6 — газовый холодильник; 7 — абсорбционная гранитная башня; 8 — приемники; 9 — оросительные холодильники; 10 — подогреватель; 11 — аппарат для удаления окислов азота; 12 — промежуточный резервуар; 13 — хранящая готовой кислоты; 14 — охлаждающие башни; 15 — приемники.

ново-родиевой фольги, свернутой спиралью (эти аппараты все больше и больше вытесняются аппаратами обычного типа с горизонтально натянутой сеткой).

Газы после контактного отделения проходят в паровой котел и в нем охлаждаются до 200° . Отделение паров котлов показано на рис. 131. Достижимое давление пара в котле 8 атм., при чем при сжигании 1 т NH_3 получают до 2,5 т пара.

После котла для охлаждения до нормальной температуры газы последовательно поступают в два трубчатых холодильника, сделанных из стали V2A или V17F. Поверхность охлаждения, приходящаяся на 1 т сжигаемого NH_3 , равна 30 м^2 .

Конденсат с содержанием 20—25% HNO_3 передается в четвертую или пятую поглотительную башню.

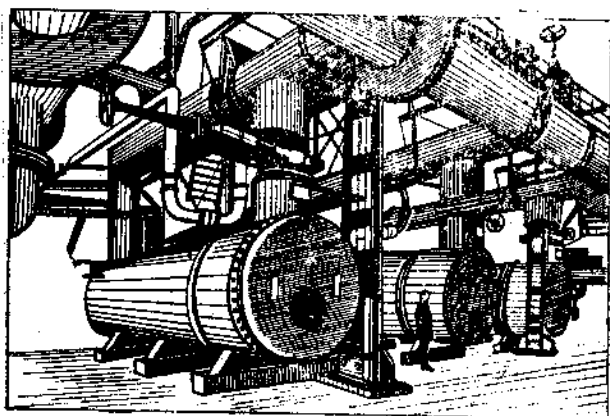


Рис. 131.

Каждая из шести гранитных абсорбционных башен имеет высоту 20 000 мм и наружный диаметр 7340—6800 мм при толщине стенок в 250—200 мм. Насадка башен состоит из колец Рашига, расположенных в 4 слоя:

	Размер кольца в мм	H в мм	V в м^3
1-ый слой	120×120	6000	210
2-ой слой	120×120	6200	215
3-ий слой (в насыпку)	120×120	1500	50
4-ый слой (в насыпку)	120×120	1300	50

Поверхность насадки в одной башне $20\,000 \text{ м}^2$. Производительность в пересчете на азот 25—30 т в сутки. При каждой башне имеется ферросилициевый холодильник оросительного типа, сборник из V17F емкостью в 10 м^3 и центробежный насос с производительностью $60 \text{ м}^3/\text{час}$.

Поверхность холодильников, приходящаяся на 1 т азота в сутки, при постройке их из ферросилиция равна 40 м^2 , а из V2A — 30 м^2 .

Распределение поверхностей холодильников по отдельным погло- тительным аппаратам видно из следующих данных, относящихся к установке на 18 т азота в сутки:

	м^2	%
1-ая башня	240	33,5
2-ая "	180	25,0
3-ья "	120	16,7
4-ая "	60	8,35
5-ая "	60	8,35
6-ая "	60	8,35

Объем абсорбционной системы, приходящийся на 1 т сжигае- мого NH_3 , равен 150 м^3 при выходе по абсорбции в 95% и кон- центрации получаемой кислоты в $50\text{--}52^\circ$. После башен водной абсорбции газы проходят в две последовательно соединенные башни щелочного поглощения. Корпус этих башен железный. В пер- вой башне кожух футерован кислотоупорным кирпичем.

Диаметр этих башен 4,5 м и высота 20 м. Вторая башня оро- шается 10%-ным раствором соды. Щелок из второй башни по- дается в первую. В башнях щелочного поглощения абсорбируется до 2—3% окислов азота от общего количества.

Готовая кислота, получаемая в первой башне для удаления из нее окислов азота, продувается воздухом при предварительном подо- гревании ее до $50\text{--}60^\circ$.

Общий выход по абсорбции достигает около 98%.

Вентиляторов в системе имеется два с производительностью 15000 м^3 каждый, с мотором в 51 л. с.

Уде предлагает и другой вариант системы при производитель- ности 20—30 т азота в сутки.

Эту систему обслуживает холодильная башня, имеющая высоту 13760 мм и диаметр 3500 мм. Объем, занятый насадкой, 28 м^3 .

Распределение насадки следующее:

1-й ряд.	Кольца	$125 \times 125 \text{ мм}$; $H = 1000 \text{ мм}$; правильные ряды.
2-й "	"	$125 \times 125 \text{ мм}$; $H = 1000 \text{ мм}$; навалом.
3-й "	"	$60 \times 60 \text{ мм}$; $H = 1000 \text{ мм}$; навалом.

Охлаждение до 50° . Крепость орошающей кислоты 30%. Насо- сов 3, каждый по $100 \text{ м}^3/\text{час}$. Холодильник при башне из V2A, диаметр труб $50\text{--}55 \text{ мм}$, длина труб 7900 мм, поверхность 400 м^2 . Абсорбционная башня одна. Объем ее 5300 м^3 , высота 20 м, на- ружный диаметр 19 м. Абсорбционная башня разделена на 8 частей радиальными и кольцевыми перегородками. Газы поступают в цен- тральную часть, идут вверх и через каналы опускаются к низу одного из сегментов и т. д. Площадь сечения центральной части 32 м^2 , а остальных сегментов — $20,122 \text{ м}^2$.

Насадка расположена на колосниках на высоте 100 мм, со- стоит из 1630000 штук колец 125×125 и имеет объем в 3000 м^3 .

Насосов по 60 м³/час имеется по два на первые четыре отделения и по одному на остальные.

Холодильники, обслуживающие отдельные части башни, имеют следующую поверхность, выраженную в м².

№ частей башни	м ²	№ частей башни	м ²
1	150	5	50
2	100	6	25
3	80	7	25
4	50	8	25

Заканчивая рассмотрение поглотительных установок башенного типа следует отметить, что для правильного функционирования башни имеет большое значение отношение ее диаметра к высоте.

Всякое увеличение диаметра за пределы определенной величины вызывает значительные затруднения для равномерного распределения газа и кислоты по всему сечению башни. При малых диаметрах башен (до 1500 мм) достаточно иметь один распределитель кислоты. При большем диаметре нужно иметь для орошающей кислоты несколько распределителей, при чем даже и в этом случае очень трудно обеспечить правильное и равномерное орошение всей насадки на верху башни.

Только после продвижения орошающей жидкости на расстояние нескольких метров в глубину насадки от верха башни достигается ее равномерное распределение по насадочному материалу. Вебб поэтому считает необходимым ограничить диаметр максимальным размером в 3 м.

Большей частью отношение диаметра к высоте берется равным 1:5 или 1:6. Важное улучшение в постройке башен достигнуто применением для их постройки специальных сортов стали с содержанием хрома в 17%. Вид такой металлической башни был показан на рис. 127.

Как в лаборатории, так и на производстве, стали, из которых строятся такого рода башни, полностью выдержали испытания, в результате которых установлено, что кислотоупорные стали не только полностью противостоят корродирующему действию азотной кислоты, но не поддаются и с внешней своей стороны окислительному действию воздуха и совершенно не ржавеют.

Кроме того, значительная теплопроводность металла, из которого построены башни, способствует меньшему нагреванию жидкостей и газов внутри башен. Благодаря тому, что температура внутри башен выше атмосферной, теплопроводность стенок имеет чрезвычайно большое влияние на охлаждение башен, а в силу этого и на протекание в них поглощения как зимой, так и летом. Температура орошающей жидкости в металлических башнях всегда держится ниже, чем в башнях из кислотоупорных кирпичей, гранита или керамики.

Введение металлических башен значительно совершенствует техническое оформление поглотительной установки, облегчая и ускоряя ее монтаж.

РАСЧЕТ БАШЕННОЙ УСТАНОВКИ

Газы после контактных аппаратов обычно поступают в теплообменники и паровые котлы и, охладившись там до 170° , поступают в последующие холодильные аппараты для дальнейшего охлаждения. Вследствие высокой температуры газов и незначительности времени их пребывания в этих аппаратах можно считать состав газов по выходе из них неизменившимся, что видно из следующей таблицы.

Состав в кг-молях	Объемные %
NO 56	8,85
O ₂ 45,3	7,15
N ₂ 443,5	70,20
H ₂ O 88,3	13,80
633,1	100%

Газ до поступления его в абсорбционные башни необходимо охладить до 25° , для чего лучше всего применять холодильники погруженного типа из хромоникелевой стали.

Время пребывания газа в холодильнике вычисляется по интегральной формуле скорости реакции:

$$Kt = \frac{2}{2C'_{O_2} - C'_{NO}} \left(\frac{1}{C_{NO}} - \frac{1}{C_{NO}} \right) - \frac{4,6}{(2C'_{O_2} - C'_{NO})^2} \lg \frac{(2C'_{O_2} - C'_{NO} + C_{NO})C_{NO}}{2 \cdot C'_{O_2} \cdot C_{NO}}$$

где C'_{NO} и C'_{O_2} — начальные концентрации NO и O₂, выраженные в г-молях/л, C_{NO} — концентрация NO за время t , выраженное в секундах, K — константа скорости при $t_{cp} = \frac{170 + 25}{2} = 97^\circ$ равная $9 \cdot 10^3$.

Вычислим начальные концентрации O₂ и NO:

$$C'_{NO} = \frac{m_{NO} \cdot 273}{m_{обш} (273 + 97) \cdot 22,4}$$

где

$$\frac{m_{NO}}{m_{обш}} = \frac{\%NO}{100}$$

Отсюда

$$C'_{NO} = \frac{8,85 \cdot 273}{100 (273 + 97) \cdot 22,4} = 0,00293 \text{ г/л.}$$

Аналогично:

$$C'_{O_2} = \frac{7,15 \cdot 273}{100 \cdot 22,4 (273 + 97)} = 0,00236 \text{ г/л.}$$

Тогда

$$9 \cdot 10^3 \cdot t = \frac{2}{2 \cdot 0,00236 - 0,00293} \cdot \left(\frac{1}{C_{NO}} - \frac{1}{0,00293} \right) -$$

$$\frac{4,6}{(2 \cdot 0,00236 - 0,00293)^2} \cdot \lg \frac{(2 \cdot 0,00236 - 0,00293 + C_{NO}) \cdot 0,00293}{2 \cdot 0,00236 \cdot C_{NO}}$$

Для определения t зададимся условно концентрацией C_{NO} по времени t , проверяя при этом соответствие полученных результатов с данными опыта. Пусть степень окисления NO в NO_2 будет равна 15%, т. е. останется не окисленным 85% окислов азота, вошедших в холодильник.

Тогда

$$C_{NO} = C'_{NO} - \frac{85}{100} = 0,00293 - \frac{85}{100} = 0,00249 \text{ г/л.}$$

Откуда

$$9000 t = \frac{2}{2 \cdot 0,00236 - 0,00293} \cdot \left(\frac{1}{0,00249} - \frac{1}{0,00293} \right) -$$

$$\frac{4,6}{(2 \cdot 0,00236 - 0,00293)^2} \cdot \lg \frac{(2 \cdot 0,00236 - 0,00293 + 0,00249) \cdot 0,00293}{2 \cdot 0,00236 \cdot 0,00249};$$

$$9000 t = \frac{2 \cdot 0,00044}{0,00179 - 0,0000498} - \frac{4,6}{0,000032} \cdot \lg \frac{0,00428 \cdot 0,00293}{0,0001175};$$

$$t = \frac{673 \cdot 10 - 1430000 \cdot 0,03}{9000} = 2,68 \text{ сек.}$$

Тогда состав газа в холодильнике должен быть следующим:

$$NO_2 = \frac{56 \cdot 15}{100} = 8,4 \text{ кг-молей или } 1,34\%$$

$$NO = 56 - 8,4 = 47,6 \text{ кг-молей или } 7,57\%$$

$$O_2 = 45,3 - \frac{8,4}{2} = 41,1 \text{ кг-молей или } 6,53\%$$

$$N_2 = 443,5 \text{ кг-молей или } 70,51\%$$

$$H_2O = 88,3 \text{ кг-молей или } 14,05\%$$

$$628,9 \text{ кг-молей или } 100,00\%$$

Допуская, что в холодильнике образуется 15%-ная кислота, что вполне подтверждается заводской практикой, будем иметь при 25° упругость паров над такой кислотой равную 19,2 мм Hg. Тогда всего сухого газа будет:

$$628,9 - 88,3 = 540,6 \text{ кг-молей.}$$

Откуда будем иметь не сконденсировавшегося водяного пара:

$$\frac{x}{x + 540,6} = \frac{19,2}{760};$$

$$x = \frac{19,2}{760} (540,6 + x) = 13,5 - 0,00250 x$$

или

$$x = \frac{13,5}{1 - 0,00250} = 13,6 \text{ кг-молей.}$$

Сконденсировавшейся воды, таким образом, в холодильнике образуется:

$$88,3 - 13,6 = 74,7 \text{ кг-молей,}$$

или в килограммах:

$$74,7 \cdot 18 = 1342 \text{ кг.}$$

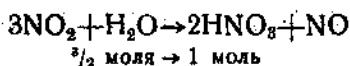
В этом количестве воды будет растворено моногидрата HNO_3 :

$$\frac{1342 \cdot 15}{85} = 237 \text{ кг,}$$

или в молях

$$\frac{237}{63} = 3,76 \text{ кг-моля.}$$

По уравнению:



расходуется NO_2 на образование азотной кислоты:

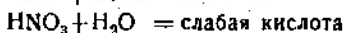
$$3,76 \cdot \frac{3}{2} = 5,63 \text{ кг-моля.}$$

Таким образом, состав газа изменился к концу процесса конденсации, и азотной кислоты в холодильнике будет:

$\text{NO}_2 = 8,4 - 5,63 = 2,77$	0,5	} \text{объемн. \%}
$\text{NO} = 49,48$	9,00	
$\text{O}_2 = 41,30$	7,50	
$\text{N}_2 = 443,50$	80,60	
$\text{H}_2\text{O} = 13,60$	2,40	
550,65	100,00	

Состав жидкости:

$$237 + 1342 = 1579 \text{ кг}$$



Для вычисления теплового баланса холодильников примем во внимание, что при охлаждении со 170° до 25° газами приносится в холодильник тепла:

$$Q_1 = c \cdot m \cdot t,$$

где значение теплоемкостей отдельных газов в температурном интервале от 0 до 170° будут:

$$c_{\text{NO}} = 7,38, c_{\text{O}_2} \text{ и } c_{\text{N}_2} = 7,08, c_{\text{H}_2\text{O}} = 8,40,$$

а в температурном интервале от 0 до 25°

$$c_{\text{NO}} = 7,26; c_{\text{O}_2} \text{ и } c_{\text{N}_2} = 6,98; c_{\text{NO}_2} = 8,80; c_{\text{H}_2\text{O}} = 8,29.$$

Тогда газам, входящими в холодильник при 170° , приносится тепла:

$$\begin{aligned} Q_{\text{NO}} &= 7,38 \cdot 56 \cdot 170 = 70\,200 \text{ кал.} \\ Q_{\text{N}_2} &= 7,08 \cdot 443,5 \cdot 170 = 534\,000 \text{ кал.} \\ Q_{\text{O}_2} &= 7,08 \cdot 45,3 \cdot 170 = 54\,000 \text{ кал.} \\ Q_{\text{H}_2\text{O}} &= 8,40 \cdot 88,3 \cdot 170 = 126\,000 \text{ кал.} \end{aligned}$$

Итого в сутки $Q_1 = 784\,200$ кал.

Количество тепла, выделяющегося вследствие конденсации паров воды в холодильнике, будет:

$$|Q_2 = (637 - 25) \cdot 74,7 \cdot 18 = 822\,000 \text{ кал.}$$

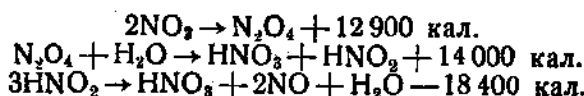
Количество тепла, выделяющегося вследствие окисления NO по уравнению:



будет равно:

$$Q_3 = 28,4 \cdot 13\,100 = 110\,000 \text{ кал.}$$

Теплота образования HNO_3 , протекающего по уравнениям:



выразится:

$$\frac{12\,900}{2} + \frac{14\,000}{2} - \frac{18\,400}{6} = 10\,400 \text{ кал.}$$

И, следовательно, теплота образования HNO_3 по брутто-реакции:



будет:

$$Q_4 = 5,63 \cdot 10\,400 = 58\,700 \text{ кал.}$$

И, наконец, теплоту разбавления HNO_3 до 15% мы вычислим, приняв во внимание, что на 1 моль при 15%-ной крепости HNO_3 будет приходиться x молей H_2O , т. е.

$$\frac{15}{63} \cdot \frac{85}{18} = 1 : x,$$

откуда

$$x = \frac{85 \cdot 63}{15 \cdot 18} = 19,8 \text{ молей } \text{H}_2\text{O}$$

При разбавлении 1 моля HNO_3 19,8 молями воды, согласно табличным данным, выделится 7460 кал. или

$$Q_5 = 5,63 \cdot 7460 = 42\,000 \text{ кал.}$$

Таким образом в холодильник вносится тепла:

с входящими газами	$Q_1 = 784\,200$ кал.
при конденсации воды	$Q_2 = 822\,000$ кал.
при окислении NO	$Q_3 = 110\,000$ кал.
при образовании HNO_3	$Q_4 = 58\,700$ кал.
при разбавлении HNO_3 до 15%	$Q_5 = 42\,000$ кал.

Всего в сутки 1 816 900 кал.

Расход тепла на основании вышеприведенных данных о теплоемкостях выходящих из холодильника газов выразится:

$Q_{\text{No}} = 7,26 \cdot 49,48 \cdot 25 =$	8980 кал.
$Q_{\text{No}_2} = 8,8 \cdot 2,77 \cdot 25 =$	610 кал.
$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 8,29 \cdot 13,6 \cdot 25 =$	2820 кал.
$Q_{\text{N}_2} = 6,98 \cdot 443,5 \cdot 25 =$	77 300 кал.
$Q_{\text{O}_2} = 6,98 \cdot 41,3 \cdot 25 =$	7220 кал.

Всего с уходящими газами в сутки $Q'_1 = 96\,930$ кал.

С уходящей кислотой крепостью в 15%, для которой $c = 0,92$ получим:

$$Q'_2 = 0,92 \cdot 1579 \cdot 25 = 36\,300 \text{ кал.}$$

Всего из холодильника уходит

с уходящими газами	$Q'_1 = 96\,930$ кал.
с уходящей кислотой	$Q'_2 = 36\,300$ кал.

Итого в сутки 133 230 кал.

Таким образом,

поступает тепла в холодильник	1 816 000 кал.
уходит тепла из холодильника	133 230 кал.

Необходимо отнять в холодильнике
тепла в сутки 1 683 620 кал.

или

$$\frac{1\,683\,620}{24} = 70\,200 \text{ кал./час.}$$

Поверхность холодильника рассчитывают, разбивая процесс охлаждения на 2 стадии, из которых в первой стадии газы охлаждаются до температуры начала конденсации паров воды и во второй стадии охлаждение протекает с конденсирующейся водой.

Температура кипения 15%-ной азотной кислоты лежит около 102° , а потому примем, что охлаждение в первой стадии необходимо довести до 100° .

Тогда количество тепла, переходящего с газами во вторую стадию охлаждения, будет:

$$Q_{\text{но}} = 7,34 \cdot 56 \cdot 100 = 41\,200 \text{ кал.}$$

$$Q_{\text{н}} = 7,06 \cdot 443,5 \cdot 100 = 312\,000 \text{ кал.}$$

$$Q_{\text{о}_2} = 7,06 \cdot 45,3 \cdot 100 = 32\,000 \text{ кал.}$$

$$Q_{\text{н}_2\text{O}} = 8,42 \cdot 88,3 \cdot 100 = 74\,300 \text{ кал.}$$

Итого во вторую стадию переходит 459 500 кал.

А так как с газами при 170° , как было вычислено, вносится 784 200 кал. в сутки, то, в первой стадии процесса охлаждения, надо отнять тепла в сутки:

$$784\,200 - 459\,500 = 324\,700 \text{ кал.,}$$

т. е. в час необходимо отнять:

$$\frac{324\,700}{24} = 13\,520 \text{ кал./час.}$$

Поверхность холодильника рассчитывается по формуле:

$$Q = \pi \cdot n \cdot L \cdot \Delta t \cdot K.$$

Коэффициент теплопередачи K вычисляется по формуле:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 D_1} + \frac{2,3}{2\lambda} \lg \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{\alpha_2 D_2}},$$

где D_1 — внутренний диаметр холодильных труб, принимаемый равным 0,08 м, D_2 — наружный диаметр, равный 0,088 м, n — число секций, равное 5, и:

$$\alpha_1 = 22,5 \cdot z^{-0,05} \cdot d^{-0,16} \cdot w^{0,79} \cdot \beta_T$$

при чем z — ориентировочно принимаем равным 2. Скорость w , в холодильнике определяется по формуле:

$$w_1 = \frac{v}{\frac{\pi d^2 \cdot n}{4}},$$

при чем

$$v = \frac{22,4 (273 + t_{\text{ср}})}{24 \cdot 3600 \cdot 273} = \frac{633 \cdot 1 \cdot 22,4 \left(273 + \frac{170 + 100}{2} \right)}{24 \cdot 3600 \cdot 273} = 0,246 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

$$w_1 = \frac{0,246 \cdot 4}{\pi \cdot 0,08^2 \cdot 5} = 9,8 \text{ м/сек.}$$

При

$$t_{\text{ср}} = \frac{273 + 100 + 273 + 100}{2} = 408^\circ$$

$$\beta_T = 0,130$$

Отсюда

$$\alpha_1 = 22,5 \cdot 2^{-0,5} \cdot 0,08^{-0,16} \cdot 9,8^{0,79} \cdot 0,130 = \\ = 22,5 \cdot 0,98 \cdot 1,5 \cdot 6,1 \cdot 0,130 = 25,7 \text{ кал.}$$

Для ферросилиция $\lambda = 50$.

Найдем α_2 по формуле:

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{J(t_{\text{ст.}} - t_{\text{жидк.}})},$$

где $t_{\text{ст.}}$ — температура стенок, равная 80° , $t_{\text{жидк.}}$ — температура жидкости, равная 40° , и J — величина вязкости равная:

$$J = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{0,8}.$$

Отсюда

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{1}{0,8} (80 - 40)} = 420 \text{ кал.}$$

Таким образом,

$$K = \frac{1}{\frac{1}{25,7 \cdot 0,08} + \frac{1}{2 \cdot 50} + 2,3 \lg \frac{0,088}{0,080} + \frac{1}{420 \cdot 0,088}} = 1,93 \text{ кал. с } 1 \text{ м}^2 \text{ трубы.}$$

Охлаждая холодильник водой по принципу противотока и беря начальную температуру воды 15° и конечную 45° , определим температуру воды, когда газ охладится до 100° .

$$\frac{25 \leftarrow \text{газ } 100^\circ \leftarrow 170^\circ}{15 \rightarrow t_x \rightarrow 45^\circ}$$

Общий расход воды:

$$W = \frac{1683 \cdot 520}{24 \cdot 1000 (45 - 15)} = 2,34 \text{ м}^3/\text{час.}$$

При охлаждении газа до 100° надо отнять тепла 13520 кал./час. Значит

$$t_x = 45 - \frac{13520}{2,34 \cdot 1000} = 39,3 \approx 39^\circ$$

100°	39°
газ	
↑	↓
170°	45°

Отсюда

$$\Delta t = \frac{(170 - 45) - (100 - 39)}{2,3 \lg \frac{170 - 45}{100 - 39}} = 93^\circ.$$

Приводя нашу первоначальную формулу к выражению:

$$L_1 = \frac{Q}{K \cdot \Delta t \cdot \pi \cdot n}$$

и подставляя в него соответствующие значения, получим:

$$L_1 = \frac{13520}{1,93 \cdot 93 \cdot 3,14 \cdot 5} = 4,7 \text{ м.}$$

Определим длину второй части холодильника. Здесь мы снова для вычисления коэффициента теплопередачи берем уравнение:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 D_1} + \frac{1}{2\lambda} \cdot 2,3 \lg \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{\alpha_2 D_2}},$$

где

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{1}{\eta} (t_{\text{ст.}} - t_{\text{жидк.}})}.$$

При этом температуру стенки принимаем $t_{\text{ст.}} = 55^\circ$, температуру жидкости

$$t_{\text{жидк.}} = \frac{39 + 15}{2} = 27^\circ.$$

Таким образом

$$\alpha_2 = 245 \cdot \sqrt[3]{1,25(55 - 27)} = 800 \text{ кал.}$$

α_1 для движущейся жидкости (слабой кислоты) определится из уравнения:

$$\alpha_1 = 1755 (1 + 0,015 t_{\text{ср.}}) w^{0,79},$$

в которой среднее арифметическое температур жидкости и стенки

$$t_{\text{ср.}} = \frac{27 + 55}{2} = 41^\circ.$$

Скорость движения жидкости w принимаем равной 0,3 м/сек. Тогда

$$\alpha_1 = 1755 (1 + 0,015 \cdot 41) \cdot 0,3^{0,79} = 2845 \cdot 0,386 = 1096 \text{ кал.}$$

Для вычисления действительной величины α_1 необходимо выразить количество образовавшейся жидкости в весовых % от общего количества прошедших во вторую стадию за сутки газов.

$$\text{NO}_2 = 2,77 \cdot 46 = 127 \text{ кг}$$

$$\text{NO} = 49,48 \cdot 30 = 1485 \text{ кг}$$

$$\text{O}_2 = 41,3 \cdot 32 = 1328 \text{ кг}$$

$$\text{N}_2 = 443,5 \cdot 28 = 12420 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 13,6 \cdot 18 = 245 \text{ кг}$$

$$\text{Всего } 15605 \text{ кг}$$

Но так как за сутки образуется 15%-ной азотной кислоты 1579 кг, то весовой % жидкости от общего количества прошедших во вторую стадию за сутки газов будет равен 9,17%.

Таким образом α_1 уменьшается в $\frac{100}{9,17}$ раза, т. е.

$$\alpha_1 = 1096 \cdot \frac{9,17}{100} = 100 \text{ кал.}$$

Подставляя в формулу для K найденные значения, получим:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{100 \cdot 0,08} + \frac{1}{2 \cdot 50} \cdot 2,31g \frac{0,088}{0,08} + \frac{1}{800 \cdot 0,088}} = 7,15 \text{ кал.}$$

Из уравнения

$$L_2 = \frac{Q}{K \cdot \Delta t \cdot \pi \cdot n},$$

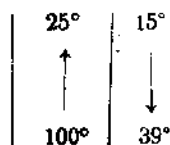
где

$$Q = 70\,200 - 13\,200 = 57\,000 \text{ кал.}$$

находим:

$$L_2 = \frac{57\,000}{7,15 \cdot \Delta t \cdot 3,14 \cdot 5}$$

Вычислим Δt :



$$\Delta t = \frac{(100 - 39) - (25 - 15)}{2,31g \frac{100 - 39}{25 - 15}} = 28^\circ.$$

Следовательно,

$$L_2 = \frac{57\,000}{7,15 \cdot 28 \cdot 3,14 \cdot 5} = 18,2 \text{ м.}$$

Для того, чтобы вычислить время пребывания газа в первой и во второй части холодильника, найдем прежде всего средний объем газа в секунду:

$$v_0 = \frac{(628 \cdot 9 + 550,65) \cdot 22,4}{2} \cdot \left(273 + \frac{100 + 25}{2} \right) = 0,188 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Объемом жидкости в холодильнике можно пренебречь, так как из отношения $\frac{1 \cdot 633}{24 \cdot 3600}$ видно, что он незначителен.

Скорость газа

$$w_2 = \frac{0,188 \cdot 4}{5 \cdot \pi \cdot 0,08} = 7,50 \text{ м/сек.}$$

Продолжительность пребывания в первой части холодильника

$$t_1 = \frac{L_1}{w_1} = \frac{4,7}{9,8} = 0,48 \text{ сек.}$$

Продолжительность пребывания во второй части холодильника

$$t_2 = \frac{L_2}{w_2} = \frac{18,2}{7,50} = 2,42 \text{ сек.}$$

Общая продолжительность пребывания в холодильнике

$$t_{\text{общ.}} = 2,42 + 0,48 = 2,90 \text{ сек.}$$

По интегральной формуле было вычислено время пребывания равным 2,68 сек. Таким образом, принимая во внимание погрешности вычислений, совпадаемость можно считать удовлетворительной, а несколько повышенное время пребывания нитрозных газов в холодильнике благоприятно для их окисления.

На основании вышепроизведенных расчетов длина одной секции холодильника равна:

$$4,7 + 18,2 = 22,9 \text{ м.}$$

Длина же всех пяти секций равна:

$$22,9 \cdot 5 = 114,5 \text{ м.}$$

Отсюда поверхность холодильника:

$$F = 114,5 \cdot 3,14 \cdot 0,088 = 31,70 \text{ м}^2.$$

Для полной надежности работы холодильника общую поверхность возьмем равной 40 м².

После холодильника газы с температурой в 25° поступают в первую поглотительную башню, при чем их состав при вступлении их в абсорбционную установку, как это было указано ранее, будет следующим:

Компоненты	Моли	Объемн. %
NO ₂	2,77	0,5
NO	49,48	90
O ₂	41,30	7,5
N ₂	443,50	80,6
H ₂ O	13,6	2,4
	550,65	100,0

Обычно считают, что объем поглотительного пространства на 1 т сжигаемого NH₃ в сутки должен быть равным 150–200 м³.

При интенсивном и притом неполном поглощении иногда ограничиваются и 120 м³ абсорбционного пространства. Обычно число отдельных, последовательно соединенных поглотительных башен берется равным 6.

Тогда объем одной башни будет равен $\frac{120}{6} = 20 \text{ м}^3$. Отношение высоты башни к диаметру считаем равным 5:

$$\frac{H}{D} = 5 \text{ и } H = 5D.$$

Тогда объем башни будет равен

$$\frac{\pi D^2}{4} H = 20,$$

или, подставляя значение H , получим:

$$\frac{\pi \cdot D^3}{4} 5D = \frac{5\pi D^3}{4} = 20,$$

откуда имеем следующие размеры башни (рис. 132):

$$D = 1,72 \text{ м и } H = 5 \cdot 1,72 = 8,60 \text{ м.}$$

Примем, что объем, занимаемый насадкой, составляет 80% от общего объема башни, т. е.

$$20 \cdot 0,8 = 16 \text{ м}^3.$$

Беря в качестве насадки кольца Рашига ($50 \times 60 \text{ мм}$), собственный объем которых в 1 м^3 насадки равен $0,304 \text{ м}^3$, мы получим для объема занимаемого кольцами:

$$16 \cdot 0,304 = 4,86 \text{ м}^3,$$

или свободный объем в части башни, занятой насадкой, будет равен:

$$16 - 4,86 = 11,14 \text{ м}^3.$$

Свободный объем остальной части башни равен:

$$20 - 16 = 4 \text{ м}^3$$

и, таким образом, принимая объем колосников, на которых помещена насадка равным $0,14 \text{ м}^3$, получим полный окислительный объем:

$$11,14 + 4 - 0,14 = 15 \text{ м}^3$$

Объем газов, поступающих в башню в 1 сек. при 25° равен:

$$v = \frac{550,64 \cdot 22,4 \cdot 298}{24 \cdot 3600 \cdot 2} = 0,156 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Тогда продолжительность пребывания газа в башне

$$t = \frac{15}{0,156} = 96 \text{ сек.}$$

Для вычисления количества NO , перешедшей за это время в NO_2 , прежде всего определим концентрации реагирующих компонентов, находящихся в нитрозных газах:

Так

$$C'_{\text{NO}} = \frac{9,00}{100} \cdot \frac{273}{22,4 \cdot 298}$$

но так как

$$\frac{273}{22,4 \cdot 298} = 0,0408,$$

то имеем:

$$C'_{\text{NO}} = 0,0408 \cdot \frac{9,00}{100} = 0,00368 \text{ г/л.}$$

$$C'_{\text{O}_2} = 0,0408 \cdot \frac{7,5}{100} = 0,00306 \text{ г/л.}$$

Примем, что окисление NO происходит на 90%.

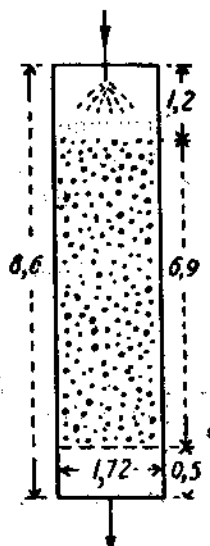


Рис. 132.

Тогда

$$C_{NO} = 0,00368 \frac{(100-90)}{100} = 0,000368 \text{ г./л.}$$

Зная, таким образом, эти концентрации, находим время, необходимое для окисления на 90% NO в NO₂, пользуясь приводившейся нами ранее формулой:

$$Kt = \frac{2}{2 \cdot C_{O_2} - C_{NO}} \left(\frac{1}{C_{NO}} - \frac{1}{C_{NO}'} \right) - \frac{4,6}{(2C_{O_2} - C_{NO})^2} \lg \frac{(2C_{O_2} - C_{NO} + C_{NO}') C_{NO}}{2C_{O_2} \cdot C_{NO}}$$

Значение K при 25° равно $15 \cdot 10^3$.

Отсюда

$$15000 t = \frac{2}{2 \cdot 0,00306 - 0,00368} \cdot \left(\frac{1}{0,000368} - \frac{1}{0,00368} \right) - \frac{4,6}{(2 \cdot 0,00306 - 0,00368)^2} \lg \frac{(2 \cdot 0,00306 - 0,00368 + 0,000368) \cdot 0,00368}{2 \cdot 0,00306 \cdot 0,000368}$$

и

$$t = \frac{2000000 - 77300 \cdot 0,662}{15000} = 99 \text{ сек.,}$$

т. е. принятое окисление на 90% приблизительно верно.

Количество окислов азота, перешедших в NO₂, будет равно:

$$49,48 \cdot 0,90 = 44,58 \text{ моля.}$$

Отсюда количество вошедшего в реакцию O₂ будет равно:

$$\frac{44,5}{2} = 22,2 \text{ моля.}$$

Таким образом, состав газа после окисления будет:

Компоненты	Моли	Объемн. %
NO	49,48 - 44,5 = 5,00	0,94
NO ₂	2,77 + 44,5 = 47,27	8,96
O ₂	41,3 - 22,2 = 19,10	3,60
N ₂	443,50	83,93
H ₂ O	13,60	2,57
	528,47 молей	100,00%

Для расчета поглощенного в башне NO₂ воспользуемся приводившейся ранее формулой *Партигтона*:

$$\ln \frac{C_0}{C_x} = \frac{K \cdot k \cdot A \cdot x}{v} = \frac{K \cdot k \cdot Q}{v},$$

где C_0 — начальная концентрация O₂ в башне, выраженная в фунтах на 1 куб. фт., C_x — концентрация O₂ в газе, выходящем из башни, выраженная в фунтах на 1 куб. фт., v — объем всего газа, поступающего в поглотительную башню за 1 минуту, выраженный

в куб. фт., и K — коэффициент абсорбции, выраженный в фунтах абсорбируемых газов на 1 кв. фт. поверхности за 1 мин.

Для перехода от метрической системы к обозначениям, принятым *Партингтоном*, воспользуемся существующими соотношениями, согласно которым

$$1 \text{ м}^3 = 35,32 \text{ куб. фт.}$$

$$1 \text{ фн.} = 453,6 \text{ г}$$

$$1 \text{ м}^2 = 10,76 \text{ кв. фт.}$$

Начальная концентрация NO_2 будет равна:

$$C_0 = \frac{8,96}{100} \cdot \frac{46 \cdot 1000}{22,4 \cdot 35,32 \cdot 453,6} \text{ фн./куб. фт.}$$

или

$$C_0 = 8,96 \cdot 0,00128 = 0,0148 \text{ фн./куб. фт.}$$

При 30° , концентрация HNO_3 в 50% и при содержании $\text{NO}_2 = 9\%$, мы получим:

$$K = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

и

$$v = \frac{493 \cdot 70 \cdot 35,32}{60} = 291 \text{ куб. фт./мин.}$$

K вычисляется следующим образом.

Так как для насадки нами взяты кольца *Рашига*, имеющие поверхности $50 \times 50 \text{ мм} = 0,0157 \text{ м}^2$, то, зная, что в 1 м^3 имеется 8000 колец, будем иметь поверхность насадки в 1 м^3 :

$$8000 \times 0,0157 = 125,6 \text{ м}^2$$

или в квадратных футах

$$125,6 \times 10,76 = 1350 \text{ кв. фт.}$$

Отсюда поверхность, приходящаяся на 1 куб. фут, будет равна:

$$F = \frac{1350}{35,32} = 38,2 \text{ кв. фт. на куб./фт.}$$

Объем башни, приходящийся на насадку V и выраженный в кубических футах, будет равен:

$$V = 16 \cdot 35,32 = 565 \text{ куб. фт.}$$

Отсюда

$$\lg \frac{0,0148}{C_x} = \frac{0,022 \cdot 38,2 \cdot 565}{2,3 \cdot 291} = 0,708,$$

откуда

$$\frac{0,0148}{C_x} = 5,1,$$

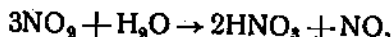
или

$$C_x = 0,0029.$$

Тогда степень поглощения:

$$z = \frac{(C_0 - C_x) 100}{C_0} = \frac{(0,0148 - 0,00290) \cdot 100}{0,0148} = 80,3\%.$$

Принимая во внимание, что реакция протекает по уравнению:



можно воспользоваться частным уравнением равновесия

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3},$$

константы для которого были определены *Бердиком* и *Фридом*. Обозначая через u доли моля начальной концентрации NO и через w доли моля начальной концентрации NO_2 , а через z степень абсорбции в долях, единицы, но не учитывая изменения объема газа вследствие абсорбции, можно воспользоваться уже приводившейся ранее формулой:

$$K'_p = \frac{u + \frac{1}{3}wz}{P^2 \cdot w^3 (1-z)^3},$$

при чем

$$u = \frac{0,208}{22000} = 0,00940,$$

и

$$w = \frac{1,975}{22000} = 0,0890;$$

г K'_p при 25° и при 50%-ной HNO_3 будет равен:

$$\lg K'_p = 2,66 \text{ и } K'_p = 457.$$

Для нахождения K'_p легче всего воспользоваться методом последовательных подстановок для z ряда определенных значений, вычисляя K'_p графически.

Пусть $z = 0,5$.

Тогда

$$K'_{p_1} = \frac{0,00390 + \frac{1}{3} 0,0890 \cdot 0,5}{0,0890^3 (1-0,5)^3} = 271,$$

при $z = 0,55$

$$K'_{p_2} = \frac{0,00940 + \frac{1}{3} 0,0890 \cdot 0,55}{0,0890^3 (1-0,55)^3} = 393,$$

при $z = 0,6$

$$K'_{p_3} = \frac{0,00940 + \frac{1}{3} 0,0890 \cdot 0,6}{0,0890^3 (1-0,6)^3} = 593.$$

Нанося на координаты по оси абсцисс значения z , а по оси ординат вычисленные $K'_{p_1, 2, 3}$, получаем кривую, представленную на рис. 133.

На основании построенного графика находим по данному значению $K'_p = 457$ соответствующее значение для z , которое для 50%-ной кислоты дает максимальную величину 0,565, т. е. 56,5%.

Следовательно, поглощение в 80,3%, вычисленное по формуле *Партингтона*, велико, и причина неточности полученного результата кроется в том, что в формуле *Партингтона* не приняты во внимание:

- 1) парциальное давление кислорода,
- 2) перемещения жидкости и газа,
- 3) количество абсорбента, на единицу поверхности и т. д.

Поэтому можно считать, что величина поглощения, вычисленная по последней формуле, будет более соответствовать действительному ходу абсорбции в поглотительных башнях.

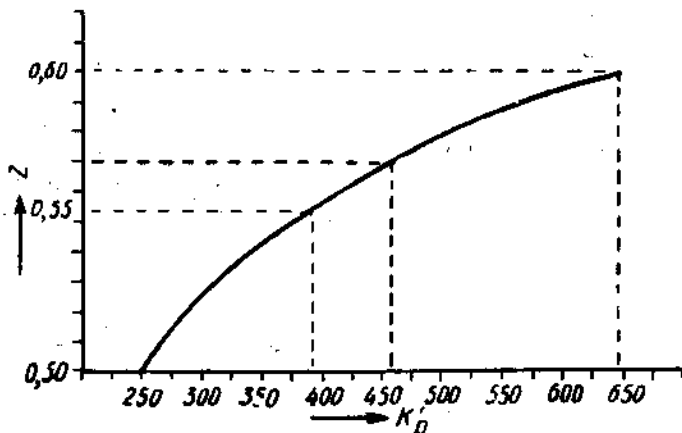


Рис. 133.

Таким образом поглощается NO_2 в 1 час.:

$$1,975 \times 0,565 = 1,12 \text{ моля}$$

Вновь выделится NO после абсорбции:

$$1,12 \times \frac{1}{3} = 0,373 \text{ моля.}$$

Состав сухого газа после абсорбции:

NO	$0,208 + 0,373 = 0,581$
NO_2	$1,975 - 1,12 = 0,855$
O_2	$0,797$
N_2	$18,453$
	20,687 молей/час.

Упругость паров воды над 50%-ной HNO_3 при 25° равна 10,7 мм Нг.

Тогда количество не сконденсировавшегося пара x будет равно:

$$\frac{x}{20,687 + x} = \frac{10,7}{760} = 0,0141;$$

$$x - 0,0141x = 0,0141 \cdot 20,687;$$

$$x = 0,296.$$

Образовалось кислоты:

$$1,12 \times 2/3 = 0,0747$$

или, считая на моногидрат:

$$0,747 \times 63 = 47 \text{ кг},$$

а на 50%-ную HNO_3

94 кг

Состав газа после абсорбции:

NO	0,581	2,77
NO ₂	0,855	4,07
N ₂	18 453	87,95
H ₂ O	0,296	1,41
20,185 молей/час.		100,00 объемн. %

Если принять, что на 1 м² сечения башни в целях повышения абсорбции и равномерности температуры в абсорбционном пространстве следует давать 6 м³ в час абсорбента, то, принимая во внимание, что сечение башни S равно:

$$S = \frac{3,14 \cdot 1,72^2}{4} = 2,32 \text{ м}^2,$$

получим необходимый объем орошающей жидкости в час:

$$2,32 \times 6 = 13,9 \text{ м}^3/\text{час}.$$

или в весовых единицах:

$$13,9 \gamma = 13,9 \cdot 1,315 = 18,3 \text{ т } 50\text{-ной } \text{HNO}_3.$$

Не трудно так же подсчитать и тепловой баланс башни.

Как мы видели ранее, с газами поступает в сутки 96 930 кал.

или

$$Q_1 = \frac{96\,930}{24} = 4030 \text{ кал./час}.$$

При конденсации паров воды:

$$Q_2 = (638 - 25) \cdot 18 (0,567 - 0,296) = 3000 \text{ кал./час}.$$

При окислении NO в NO₂:

$$Q_3 = \frac{44,5}{24} \cdot 13\,100 = 24\,300 \text{ кал./час}.$$

При абсорбции NO₂, протекающей по уравнению:



$$Q_4 = 1,12 \cdot 10\,400 = 11\,650 \text{ кал./час}.$$

И, наконец, при разбавлении образующегося моногидрата до 50%-ой кислоты:

$$Q_5 = 5,96 \cdot 0,747 \cdot 1000 = 4440 \text{ кал.}$$

Если принять во внимание, что вода поступает в холодильник с температурой 15° , а уходит с температурой в 22° , то расход воды выразится:

$$W = \frac{43300}{22-15} = 6188 \text{ кг или } 6,2 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Поверхность холодильника вычисляем по формуле:

$$F = \frac{Q}{k \Delta t}$$

где $k = 210 \text{ кал.}$, $\Delta t = 11,5^\circ$. Таким образом

$$F = \frac{43300}{210 \cdot 11,5} = 18 \text{ м}^2.$$

Если принять диаметр труб холодильника равным 100 мм или $0,1 \text{ м}$, то

$$L = \frac{18}{2 \cdot 3,14 \cdot 0,1} = 28,6 \text{ м.}$$

Следовательно, объем сборника для кислоты достаточен.

ДРУГИЕ СИСТЕМЫ ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Нет никакого сомнения, что башенные системы абсорбции окислов азота, особенно при применении к ним ряда достигнутых за последние годы улучшений, а в том числе и внутреннего охлаждения при помощи змеевиков расположенных на полках, имеют значительные достоинства, как то: а) простоту работы и обслуживания и б) относительно низкие эксплуатационные расходы.

Однако, вместе с тем у них имеется и ряд существенных недостатков, из которых укажем следующие:

1) некомпактность установки вследствие необходимых для возможно полной утилизации окислов азота чрезвычайно больших объемов (на 1 т сжигаемого в сутки NH_3 нужно до 200 м^3 поглотительного пространства);

2) чрезвычайно большие капиталовложения, связанные с постройкой башен больших объемов, сооружение которых обходится очень дорого независимо от того, построены они из гранита или кислотоупорной керамики, хромоникелевой стали или других кислотостойких металлов (например, в Германии 100 м^3 ферросилициевых башен без всякого оборудования стоили в 1930 г. $120\,000$ зол. марок);

3) поглотительные башни, особенно сложенные из кислотоупорного кирпича, требуют много места и постоянного ремонта вследствие образующихся неплотностей и просачивания кислоты;

4) башенные системы поглощения дают относительно слабую концентрацию получаемой в качестве конечного продукта азотной кислоты;

5) башенные системы вызывают необходимость использования значительной части окислов азота в виде нитритов или нитратов при затрате для поглощения остаточных нитрозных газов дорогих щелочей (сода или, иногда, поташа).

Эти недочеты вызвали ряд попыток изменить систему абсорбции и уменьшить объем поглотительной аппаратуры путем интенсификации процессов, связанных с поглощением окислов азота и превращением их в азотную кислоту. Из этих попыток нужно прежде всего отметить стремление ускорить процесс окисления окислов азота. К числу последних попыток относится и способ *Паулинга*. Сущность этого способа заключается в том, что при больших количествах нитрозных газов, с которыми имеют дело в промышленности, необходимо для их абсорбции иметь возможно большие поверхности соприкосновения газов с жидкостями, что до известной степени и удовлетворяется в башенных системах поглощения. Однако, здесь для более полного использования действия поверхности насадки одну и ту же орошающую кислоту пропускают по несколько раз через одну и ту же башню, при чем время от времени перекачивают определенную часть циркулирующей кислоты на последующие башни навстречу ходу газа.

Благодаря тому, что циркулирующая кислота приходит в состояние равновесия с нитрозыми газами, проходящими через башню, поглощение окислов азота постепенно все больше и больше уменьшается, и это уменьшение скорости абсорбции вызывает необходимость чрезвычайного увеличения объема поглотительных установок, что приводит не только к увеличению капиталовложений, амортизации, расходов по ремонту, но вызывает также и увеличение производственных расходов.

Найдено, что с этим вредно влияющим установлением равновесия можно до известной степени бороться, если орошающую кислоту, прежде чем она после выхода из башни снова будет возвращена в башню, продувать чистым воздухом, проводя эту операцию по принципу противотока. При этом происходит почти полное освобождение циркулирующей кислоты от растворенных в ней и не превращенных в HNO_3 нитрозных газов с одновременным охлаждением орошающей жидкости вследствие происходящих при этом процессов испарения.

Продутая слабая кислота имеет значительно большую абсорбционную способность, что приводит к более быстрому поглощению нитрозных газов, чем это имеет место в непродутой кислоте. При правильном подборе длины пути прохождения продуваемого через кислоту воздуха он по выходе из аппарата для продувки содержит практически столько же нитрозных газов, что и первоначальный газ, входящий в первую башню, и потому может быть возвращен в цикл. Можно рекомендовать, особенно при крепких газах, соединять после продувания насыщенный окислами азота воздух из всех башен и направлять его в специальную окислительную башню, откуда уже после прохождения через холодильники его подают снова в поглотительную установку. Из измененных систем абсорбции нужно остановиться на системе *Генриха Фришера*, нашедшей довольно широкое распространение в нашем Союзе. В своей системе *Фришер* стремится устранить недостатки

башен созданием наиболее интенсивного контакта между газом и жидкостью.

Не считая нужным останавливаться на контактном отделении, обслуживаемом на некоторых заводах контактными аппаратами неудачной собственной конструкции *Фришера*, а на других заводах вполне оправдавшими себя аппаратами *Бамаг* (см. рис. 134), перейдем непосредственно к абсорбционному отделению, в которое после предварительного прохождения через теплообменный котел, газы поступают охлажденными от $350-400^{\circ}$ до 170° . Поверхность нагрева такого теплообменного котла равна 70 м^2 и достигаемое давление пара $4-5 \text{ атм.}$

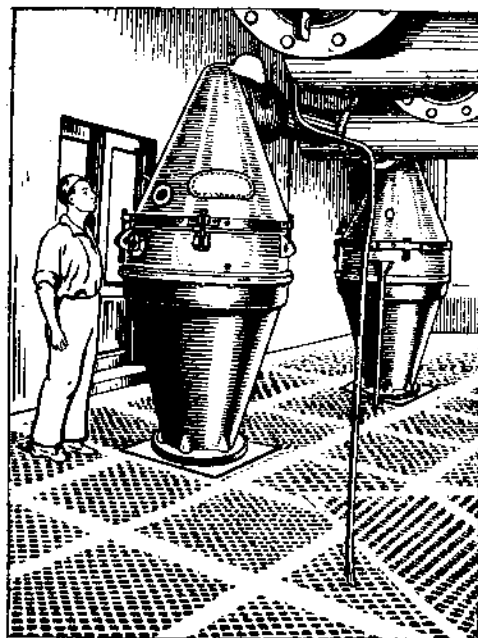


Рис. 134.

В старых установках *Фришера* газы из теплообменного котла по алюминиевому газоходу поступали в ферросилициевую колонку с температурой в 90° . Колонка орошается нитрозой из двух последних абсорберов кислотного поглощения и, по мнению *Фришера*, должна служить для денитрации серной кислоты и ее укрепления и для обогащения нитрозных газов поступающих на абсорбцию.

Серная кислота, вытекающая из ферросилициевой колонки, пройдя сернокислотный холодильник, имеющий поверхность в $29,3 \text{ м}^2$, и подкрепленная купоросным маслом, частично поступает в последние абсорберы кислотного

орошения для поглощения хвостовых газов.

Газы же, выйдя из денитрационной, ферросилициевой колонки с температурой в $32-40^{\circ}$, поступают в орошаемый водой холодильник имеющий поверхность в $24,8 \text{ м}^2$. После холодильника, газы охлажденные до $29-32^{\circ}$ поступают в первую керамиковую башню, имеющую объем 12 м^3 и состоящую из 7 звеньев. Диаметр башни $1,5 \text{ м}$ и высота 7 м . Насадка башни состоит из колец *Рашига* или из кусков дробленого кварца. Башня орошается по принципу противотока кислотой, крепость которой по выходе из башни около $31,5^{\circ} \text{ В\acute{e}}$, т. е. около 52%. Из башни кислота поступает в ферросилициевый орошаемый холодильник, из которого собирается в керамиковый сосуд емкостью в 1000 л. Из сосуда часть кислоты центробежным насосом подается на верх

для орошения первой башни, а избыток поступает в сборник готовой кислоты, из которого кислота по мере накопления перекачивается в разливочное или концентрационное отделение.

В следующую, вторую керамиковую башню газ поступает сверху параллельно с орошающей кислотой. Вторая башня состоит из пяти керамиковых кольцевых звеньев и имеет объем 8,5 м³. Диаметр каждого звена 1400 мм и высота 1400 мм. Кислота из этой башни, пройдя предварительно ферросилициевый холодильник, имеющий поверхность в 36,8 м², поступает в керамиковый сборник 23, из которого избыток переливается в сборник 22. Крепость кислоты вытекающей из второй башни колеблется от 26,5 до 30° Вé (46%-ная HNO₃).

После второй башни газ проходит последовательно третью и четвертую керамиковые башни, каждая из которых состоит из 7 кольцевых керамиковых звеньев, при чем в третью башню газ поступает снизу и орошается кислотой по принципу противотока. Крепость кислоты, вытекающей из третьей башни, колеблется от 20,5 до 24,5° Вé или в среднем имеет 35% HNO₃. В четвертую башню газ поступает сверху, при чем башня орошается параллельно току газа. Крепость выходящей кислоты 8° Вé. При каждой башне имеется керамиковый сборник, куда орошающая кислота поступает, пройдя специально смонтированный для данной башни холодильник, имеющий поверхность охлаждения в 14,3 м².

Далее газ, пройдя сравнительно длинный путь по керамиковому газопроводу, поступает в абсорберы, которые по мысли *Фришера*, будучи наполнены размещенным на решетках керамиковым боем, не только должны вследствие тесного контакта орошающей жидкости с газом способствовать повышению абсорбции, но и окислению окислов азота. Каждый такой абсорбер-оксидатор имеет объем в 0,8 м³. В этой части установки газ последовательно проходит через 7 абсорберов, из которых в пятый подается вода в количестве, обеспечивающем получение готового продукта с крепостью в 31—32° Вé, а два последних абсорбера пустые, не орошаемые.

Из абсорберов образующаяся слабая, 10%-ная азотная кислота, пройдя предварительно холодильник, поступает в сборник 4-ой башни. Газ, пройдя 2 последних пустых абсорбера, поступает в керамиковую осушительную башню объемом в 1,6 м³, называемую фильтром. Диаметр фильтра 1 м и высота 2000 мм. Фильтр наполнен насадкой, орошаемой серной кислотой крепостью в 54—56° Вé. В конце системы установлено 2 дополнительных абсорбера, орошаемых серной кислотой крепостью в 60° Вé, поступающей из башенки денитратора. Кислота непрерывно подается из свинцовой бочки.

Получающаяся в этих двух последних абсорберах нитроза стекает в керамиковый сборник, емкостью в 2000 л, откуда поступает на ферросилициевую башенку денитратора, пройдя которую избыток денитрированной кислоты идет в концентрационное отде-

ление. Вышедший из абсорбиров газ проходит в брызгоуловитель, представляющий пустой керамиковый сосуд объемом в $0,5 \text{ м}^3$.

Из брызгоуловителя газ поступает в два последовательно-соединенных керамиковых сосуда-газоочистителя емкостью 1 м^3 каждый, причем первый из них наполнен серной кислотой, а второй — пустой. Из газоочистителей газы выбрасываются вакуум-насосом в атмосферу.

Схема установки дана на рис. 135.

Общий объем описанной установки составляет $57,2 \text{ м}^3$, из которых $52,5 \text{ м}^3$ приходится на водную и $4,7 \text{ м}^3$ на кислотную абсорбцию. Установка не оправдала себя ни в каком отношении, и на всех заводах, где она была установлена, не дала ни гарантированного процента поглощения, ни гарантированной производительности, чего и следовало ожидать в виду применения рассмотренной аппаратуры. Фришер при проектировании этой установки руководствовался стремлением использовать тепло нитрозных газов, поступающих из контактных аппаратов, с целью денитрации серной кислоты, улавливающей хвостовые газы, обогащая, таким образом, окислами азота поступающие на абсорбцию газы. Однако, слишком низкая температура контактных газов, поступающих в ферросилициевую колонку-денитратор, делает ее работу вообще неудовлетворительной, и на заводах наблюдается,

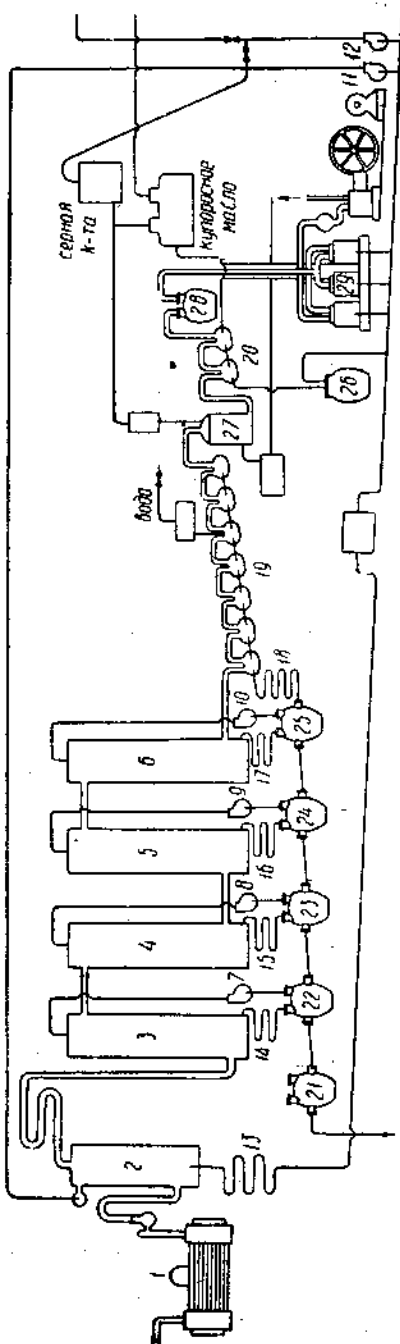


Рис. 135. Система Фришера. 1 — паровой котел; 2 — ферросилициевая колонка; 3—6 — контактные аппараты; 7—12 — насосы для подачи кислоты; 13—18 — кислотные холодильники; 19—20 — абсорберы; 21—25 — сборники для кислоты; 26 — сборник для нитрозы; 27 — осушительная башня; 28 — брызгоуловитель; 29 — газоочиститель; 30 — вакуум-насос.

что денитрация нитрозы или чрезвычайно незначительна, или в колонке происходит вместо выделения окислов азота их поглощение. При этом непредусмотренная конструктором роль колонки при созданных для нее условиях работы сводится к осушению газов и к разбавлению денитрируемой кислоты, что вызывает дополнительные расходы на ее концентрацию.

Другим принципом *Фришера* при проектировании установки было стремление проводить поглощение обедненных в башнях окислов азота, путем создания тесного соприкосновения орошающей жидкости и газов посредством применения своеобразных турил, имеющих внутри кислотоупорную решетку, на которую загружался мелкий кислотоупорный бой. Такая насадка по мысли *Фришера* должна была повысить скорость окисления окиси азота, и потому этот бой *Фришер* называет контактором, а турилы — оксидаторами. Однако, и в этом отношении надежды оказались неоправданными, как видно из приводимых ниже данных процентного содержания NO в газах:

Перед поглотительной установкой	8,1
После прохождения первой керамиковой башни . . .	4,8
Перед абсорберами	1,3
После первых 3 абсорберов водного поглощения . .	1,29
После всех 9 абсорберов	1,0
После осушки газов в газоочистителе	0,6

Таким образом, основная работа поглощения выполняется первой керамиковой башней со стоящим перед ней газовым холодильником, в котором поглощается от 40 до 50% общего количества окислов азота. Участие абсорберов для водного поглощения в поглощении окислов азота составляет всего от 1,3 до 4%, а для кислотного — от 2,3 до 6% общего количества окислов азота. При этом до 7,5% окислов азота проскакивают, не окислившись, через систему и теряются полностью для абсорбции. В общем, процент поглощения по системе колеблется от 85 до 88%, что значительно ниже достигаемого выхода по абсорбции даже в самых незатейливых установках.

Система поглотительных турил или, как их называет *Фришер*, абсорберов, как аппаратов для увеличения поглощения окислов, ни в коем случае не оправдала себя, как не оправдала себя и предназначенная им также роль оксидационных приборов. При этом нельзя не отметить наличия сопротивления газовому потоку, которое создается в этих, насаженных мелким кислотоупорным боем, „поглотителях-оксидаторах“, вследствие чего необходимо вести работу под вакуумом, достигающим 135—140 мм ртутного столба. Этим вызывается повышенная затрата энергии по сравнению с башенными системами, в которых для продвижения газов по абсорбционной установке затрачивается 3—4 киловатта против 25 киловатт в *Фришеровской* системе. Поэтому кислотоупорный бой, наполнявший поглотители-оксидаторы, в дальнейшем пришлось выкинуть. Но помимо повышенного расхода

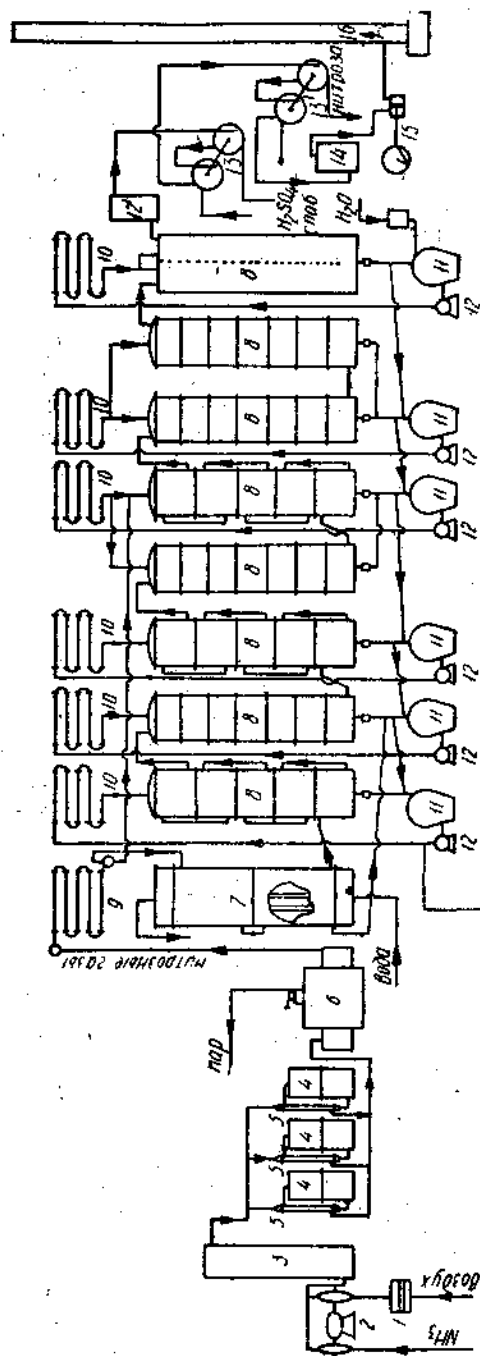


Рис. 136. Схема производства HNO_3 системы Фришера. 1 — воздушный фильтр; 2 — вентилятор; 3 — смеситель; 4 — контактный аппарат; 5 — подогреватель-теплообменник; 6 — паровой котел; 7 — окислитель; 8 — абсорбер; 9 — газовый холодильник; 10 — кислотные холодильники; 11 — сборники к-ты; 12 — кислотные насосы; 13 — брызгоуловитель; 14 — осушитель газа (со слаб. H_2SO_4); 15 — кислотный абсорбер (с конц. H_2SO_4); 16 — газовый фильтр; 17 — компрессор; 18 — труба.

энергии работа системы под пониженным давлением вызывает и другой существенный недостаток — засос воздуха в систему, достигший по данным производившихся исследований до 20% от общего количества циркулирующих газов.

Можно с определенностью указать, что вся аппаратура в первых вариантах системы Фришера была недостаточно продумана с физико-химической стороны, а с технической — не была с достаточной полнотой и правильностью подсчитана. В новейших модификациях и изменениях системы Фришера остается очень мало от первоначально положенных в нее принципов и, по существу, все новые исправленные и дополненные установки Фришера сведены к системе башенного поглощения и к принципу интенсивного охлаждения (см. рис. 136).

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Окончательное изменение старых условий процесса получения азотной кислоты контактным окисле-

нием аммиака произошло с момента перехода на работу установок под давлением в целях ускорения окисления и поглощения окислов азота с превращением их в азотную кислоту. Помимо ускорения поглощения и окисления окислов азота с применением более или менее высоких давлений связаны уменьшение объемов абсорбционной аппаратуры и полное механизирование всего процесса.

Одним из пионеров введения в азотнокислотную промышленность работы под давлением был *Д. Фаузер*, сделавший в мае месяце 1928 г. на второй международной конференции интереснейший доклад о своих исследованиях и о сконструированной им установке.

Исследования *Фаузера* проводились с применением двух платиновых сеток, положенных одна на другую, диаметр ниток которых был равен 0,04 мм при 3600 петлях на 1 см² и при весе 1 м² сетки в 430 г. При этом были получены следующие результаты:

Условия опыта	Вес в г окисляемого в течение 24 ч. NH ₃ на 1 м ² платиновой сетки	Вес в кг получаемой в течение 24 ч. HNO ₃ на 1 г платины	Время контакта τ в сек.	Выход в %
Без давления	0,7	2,76	$1,8 \times 10^{-4}$	91,6
С давлением 5 атм.	3,3	12,8	$2,2 \times 10^{-4}$	91,2

На основании этих данных можно прийти к следующим выводам:

1) в пределах опыта увеличение давления вызывает некоторое снижение (около 5%) выхода получающихся окислов азота;

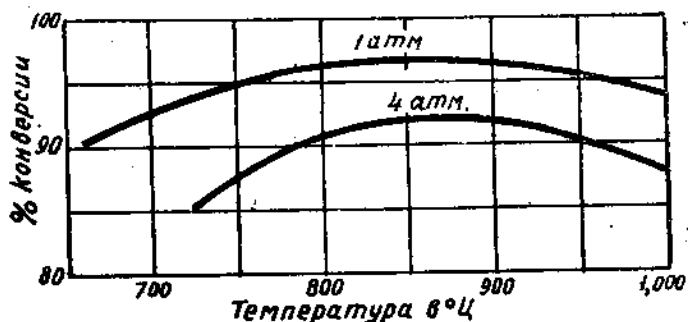


Рис. 137. Влияние давления на окисление NH₃ при разных температурах.

2) при окислении аммиака под давлением в 5 атм. количество HNO₃, приходящееся на 1 г Pt и снимаемое с 1 м², почти в 5 раз больше, чем при атмосферном давлении, т. е. производительность контактного аппарата значительно возрастает. Влияние давления

на окисление аммиака при разных температурах показано на рис. 137, из которого видно, что кривая контактирования при 1 атм. проходит значительно выше кривой контактирования при 4 атм.

Помимо этого Фаузер указывает, что прибавление кислорода к воздушно-аммиачной смеси дает возможность увеличить содержание в смеси аммиака, что значительно увеличивает выходы. При этом следует указать, что там, где для реакции окисления применяют вырабатывающийся на том же заводе, синтетический аммиак, при котором, в качестве побочного продукта получается азот, всегда имеется и значительное количество отбросного кислорода, который может быть использован для контактного окисления аммиака.

Другим важным вопросом является влияние давления на скорость окисления NO, при чем Фаузером получены следующие данные:

Абс. давл. в атм.	Константа скорости реакции K	Время, необходимое для окисления данного процентного количества NO в NO ₂ , в сек.			
		70%	80%	90%	98%
1	16 000	35,0	67,0	178	1200
2	14 700	9,5	18,2	48	326
3	13 300	4,7	9,0	24	161
4	12 000	2,9	5,6	15	100
5	10 600	2,5	4,0	11	72
6	9 000	1,7	3,3	9	59

Из приведенной таблицы видно чрезвычайно большое влияние давления на окисление NO, и, если при атмосферном давлении необходимо 1200 сек. для окисления 98% NO в NO₂, то при давлении в 6 атм. достаточно

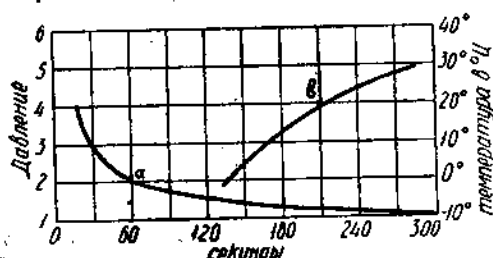


Рис. 138. Зависимость скорости окисления NO от давления (кривая а) и температуры (кривая б).

59 сек., чтобы получить тот же процент окисления. Зависимость скорости окисления NO от давления и температуры показана на диаграмме (рис. 138).

Кроме этого, чрезвычайно важным моментом в приводимых Фаузером данных является указание на влияние давления на коэффициент поглощения. Для выяснения этой зависимости применялась смесь NO₂ и воздуха в отношении

1:10, приблизительно соответствующем условиям, имеющим место на практике. Температура реакции поддерживалась равной 15°, а давление изменялось от 1 до 5 абс. атм. Результаты этих исследований в виде диаграммы даны на рис. 139.

Из приводимой диаграммы видно, что преимущества, которые получаются в улучшении поглощения под давлением, наблюдаются лишь при первоначальных повышениях давления, дальнейшее же увеличение давления, в особенности за пределами 4 и 5 атм., становится все менее эффективным, так как результаты абсорбции изменяются пропорционально логарифму давления, что может быть выражено следующей формулой:

$$\eta = 9,2 \lg P + 6,1,$$

где η выражает объемное отношение действительно поглощенного количества двуокиси азота к общему количеству газа, прошедшего через абсорбирующую жидкость. Эта эмпирическая формула для кислоты в 37,7° Вё, дает следующие значения η при изменении давления:

Абс. давл. в атм.	1	2	3	4	5	6
η в %	6,1	9,0	11,0	11,9	12,8	13,6

Одновременное уменьшение температуры с увеличением давления оказывается чрезвычайно благоприятно на поглощении N_2O_4 азотной кислотой в 42° Вё (см. рис. 140).

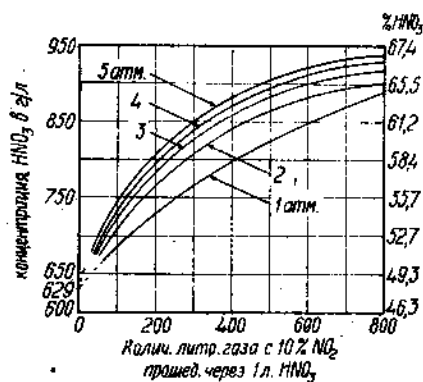


Рис. 139. Влияние давления на коэффициент поглощения по Фаузеру.

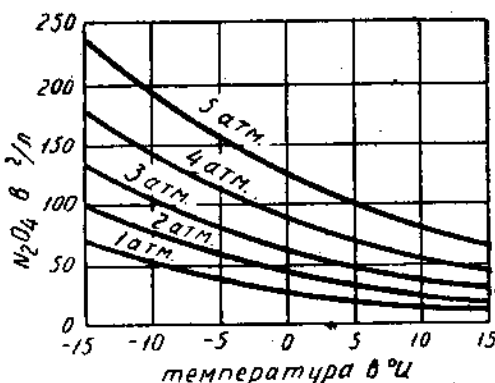


Рис. 140. Зависимость поглощения N_2O_4 , выраженного в г/л от давления и понижения температуры.

Первоначальная схема установки Фаузера дана на рис. 141.

Система кранов M и N дает возможность подавать в определенных количествах аммиак и обогащенный кислородом воздух в компрессор B . Сжатая смесь тщательно фильтруется в C , чтобы задержать следы масел, и продвигается в контактный аппарат D . Нитрозные газы, выходя из конвертора при высокой температуре, направляются в теплообменник E для нагревания остаточных газов. После выхода из теплообменника газы охлаждаются в холодильнике F . Сконденсированная вода реакции выделяется в прием.

нике J и в виде слабой азотной кислоты поступает в верхнюю часть поглотительной колонны Z , в то время как нитрозные газы проходят камеру H , в которой происходит окисление NO в NO_2 . Затем газы входят в нижнюю часть колонны Z , которая подвергается энергичному охлаждению. Барботаж газа регулируется системой колоколов с зубчатыми краями, в то время как ряд переточных

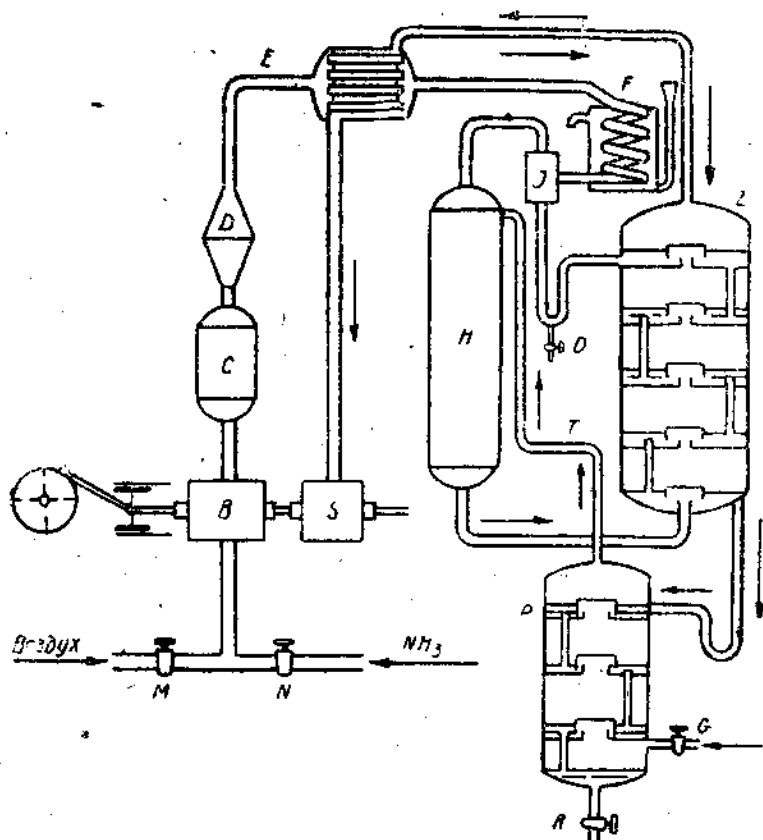


Рис. 141. Первоначальная схема установки Фаузера.

трубок, спускающихся от одной тарелки к другой, поддерживает постоянный уровень жидкости во всех отделениях колонны. Раствор слабой HNO_3 , спускаясь по переточным трубкам и взаимодействуя с нитрозными газами, постепенно обогащается азотной кислотой, достигая $41-42^\circ \text{Be}$. Благодаря высокому давлению и низкой температуре окислы азота при достижении этой концентрации дальнейшего превращения в HNO_3 не дают, а растворяются в образовавшейся кислоте. Раствор, выходящий из поглотительной колонны, направляется в реакционную колонну P , работающую

при 40—50°. С помощью трубы *G* туда же подают соответственно сжатый кислород, в присутствии которого растворенные окислы вступают в реакцию с водными растворами HNO_3 , давая концентрированную HNO_3 . Излишки кислорода по трубе *T* поступают в окислительную камеру.

Остаточные газы по выходе из поглотительной колонны поступают в теплообменник *E*, где они перегреваются приблизительно до 300°. Чтобы уменьшить затрату энергии на работу компрессора, используют расширение этих газов в цилиндре мотора *S*, соединенного к компрессору *B*.

Такая установка работает в Наварре на заводе Итальянского общества производства аммиака. В дальнейших конструкциях своих установок *Фаузер* разделяет процесс на две стадии, ведя контактное окисление под обыкновенным давлением, а процесс поглощения под повышенным давлением в 3—4 атм. Против ведения контактирования под давлением *Фаузер* высказывает следующие соображения.

При атмосферном давлении выхода по окислению в конверторе получаются большие, чем при давлении в несколько атмосфер. При работе под давлением значительно возрастают потери платины и, наконец, при контактировании при повышенном давлении значительно усиливается дефиксация азота.

К недостаткам работы под давлением *Фаузер* относит также дорогостоящую конструкцию контактного аппарата, большую отравляемость катализатора смазывающим компрессор маслом и трудности зажигания контакта. В разделении же конверсии и абсорбции *Фаузер* видит существенные выгоды, так как, компримируя газ после контактного аппарата и после охлаждения и окисления его, можно значительно сэкономить затрату электроэнергии на сжатие газов, поступающих в поглотительную установку. В пояснение своей мысли *Фаузер* приводит следующее. При сжигании 425 м^3 NH_3 , соответствующих 1 т HNO_3 , исходя из 92%-ного выхода по контакту и общего выхода в 90% и принимая, что при 11%-ном составе смеси после окисления и конденсации воды, когда 75% NO перейдет в NO_2 , а 20% NO_2 полимеризуется в N_2O_4 , будем иметь

Состав газа	До окисления		После окисления		Перед турбо- компрессором	
	м^3	%	м^3	%	м^3	%
NH_3	425	11	1	—	—	—
O_2	870	22	354	8,9	133	4,0
N_2	2510	65	2527	63,4	2527	80,3
H_2O	75	2	714	17,9	134	4,2
NO	—	—	392	9,8	93	3,0
NO_2	—	—	—	—	239	7,6
N_2O_4	—	—	—	—	29	0,9
Всего	3880	100	3988	100	3155	100

следующий состав газа, приведенный во всех случаях к 760 мм ртутного столба и 25° Ц.

Таким образом мы видим, что объем газа после окисления и конденсации сокращается на $3880 - 3155 = 725 \text{ м}^3$, т. е. до 84% первоначального объема, поступающего в конвертор.

Поэтому в установках последней конструкции Фаузер подвергает газы компрессии только после прохождения их через контактный аппарат и предварительного охлаждения. Что же касается абсорбции, то считаясь с тем, что существенным недочетом работы башенных систем является образование в них потоков газа и кислоты в направлении наименьшего сопротивления, чем нарушается правильность и равномерность работы башни по всему ее сечению,

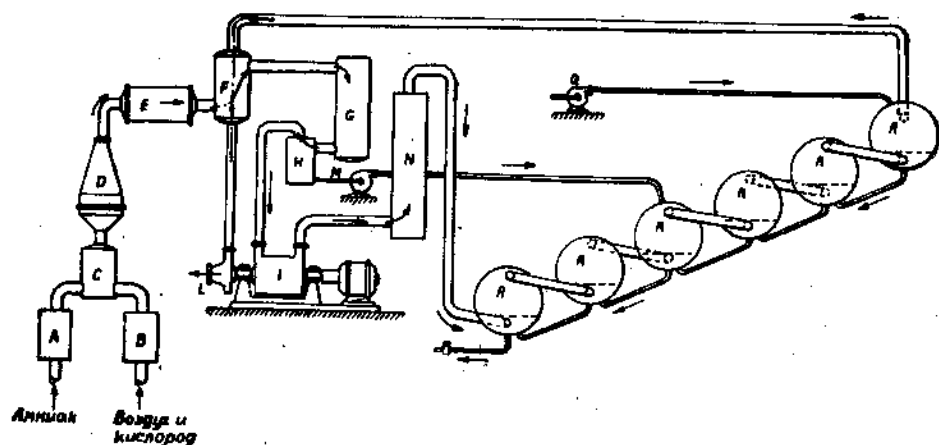


Рис. 142. Схема производства азотной кислоты по Фаузеру.
А, В — головные фильтры; С — смеситель; D — контактный аппарат; E — паровой котел; F — теплообменник; G — конденсатор; H — сепаратор; I — компрессор; L — турбина; MQ — насосы; N — окислительная башня; R — абсорбц. цилиндры.

что кислота, покрывающая насадку, оказывается уже насыщенной поглощенными окислами азота в местах прохождения газа и что температура в наиболее работающей части пространства башни сильно повышается, а постоянный правильно организованный отвод тепла не обеспечен, — Фаузер применяет в качестве абсорберов стальные горизонтальные цилиндры (рис. 142).

Таким образом аммиак и воздух, пройдя фильтры А и В, поступают в смеситель С и отсюда в виде гомогенной аммиачно-воздушной смеси идут на контакт с содержанием 11% NH_3 . После контакта газы поступают в теплообменный котел E, откуда идут в теплообменник трубчатого типа F. Далее они проходят в конденсатор G и отсюда — после дальнейшего охлаждения через водоотделитель поступают в количестве 84% первоначального объема в компрессор J (см. рис. 143 и 144).

Фаузер приводит следующие данные о коэффициенте полез-

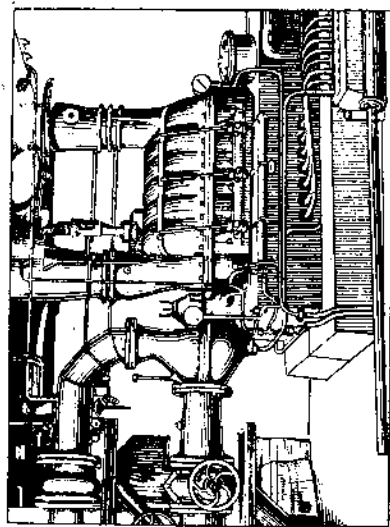


Рис. 143. Общий вид компрессора с присоединенной к нему турбинкой.

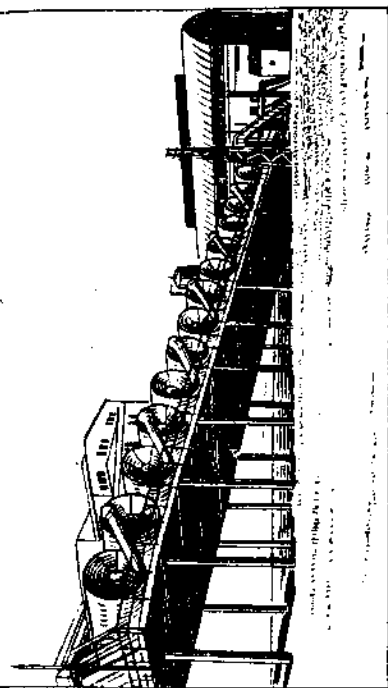


Рис. 145. Ряд ступенчато-расположенных абсорберов в установке Флуэра.

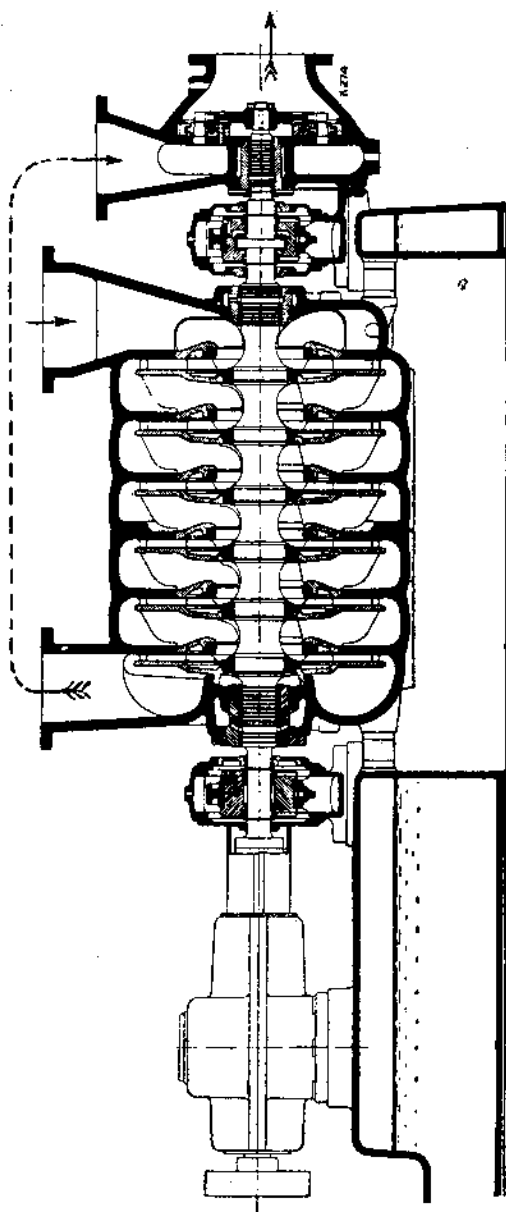


Рис. 144. Разрез компрессора и присоединенной к нему турбинки.

ного действия турбокомпрессора, при чем главный расход энергии на 1 т HNO_3 в моногидрате, как видно из следующей таблицы, зависит главным образом от применяемого давления.

Давление в абс. атм.	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Расход энергии на 1 т HNO_3 в кВт/ч	45,00	74,3	100,0	126,0	141,0	166,0

Сжатые в турбокомпрессоре до 3 атм. газы проходят через окислительную башню в ряд ступенчато-расположенных абсорберов (рис. 145 и 146).

Внутреннее устройство абсорбционного цилиндра и принципы его работы видны из рис. 146.

Ступенчатое расположение цилиндров один над другим избавляет от необходимости прибегать к пользованию насосами для

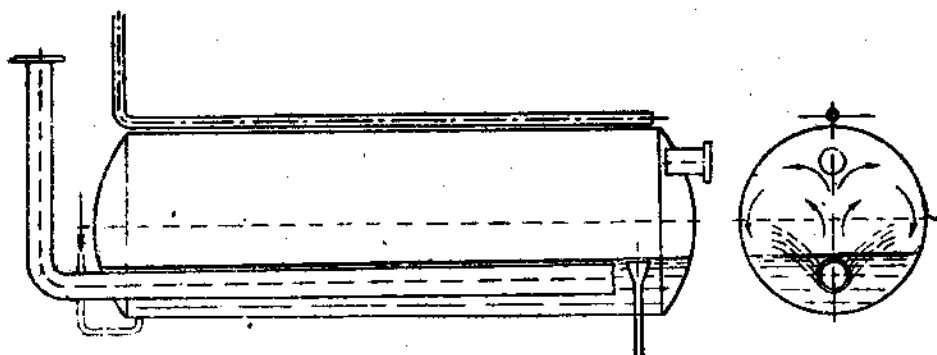


Рис. 146. Внутреннее устройство абсорбционного цилиндра.

питания абсорберов кислотой. Для питания поглотительной системы вода в нужном количестве подается в последний верхний абсорбер, а сконденсировавшаяся в водоотделителе жидкость поступает при помощи центробежного насоса в третий абсорбер снизу. Распыление кислоты при помощи поступающего через дырчатую трубу газа, большое окислительное пространство над кислотой и орошение поверхности абсорберов холодной водой создают весьма благоприятные условия для полноты абсорбции. По данным Фаузера выход по абсорбции составляет 95% при 12 абсорберах, и 99% при 19 абсорберах, при предельной концентрации кислоты в 62%.

Установки рассмотренного типа нашли себе практическое применение и работают с достаточной стабильностью.

За последнее время Фаузер пошел на дальнейшее снижение давления в системе, применяя давление в 2 атм. Вследствие этого снижения давления и наличия сопротивления системы, выходящие газы имеют давление лишь немного выше атмосферного и не нуждаются в редукции. Схема установок остается неизменной. Контактные аппараты Фаузера рассчитаны на 2 т сжигаемого

в сутки аммиака. Состав смеси: 11% NH_3 и 22—25% O_2 . Температура выходящих газов 850° . Сеток две, из которых нижняя платиновая, а верхняя платиново-родиевая с 5%-ным содержанием родия. Диаметр сетки 1400 мм. Направление газовой смеси снизу вверх. Нижняя часть конвертора сделана из алюминия, верхняя— из специальной стали, футерованной огнеупорной обмуровкой. Расход платины 65 мг на 1 т HNO_3 . Контактное взаимодействие достигает 96%.

В первом теплообменном котле газы охлаждаются до 200° . В окислительную башню нитрозные газы поступают с температурой в $25 - 30^\circ$. Диаметр окислительной башни 3500 мм при высоте в 12500 мм. Башня сделана из хромовой стали.

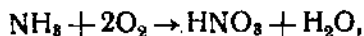
Абсорберы построены из специальной стали и имеют диаметр 3500 мм и длину 12000 мм. Уровень кислоты в абсорберах держится на высоте в 250 мм. Температура газов в абсорбционной установке поддерживается в $25 - 40^\circ$ путем орошения поверхности абсорберов водой.

Объем поглотительного пространства абсорберов составляет на кислотную абсорбцию 80 м^3 на 1 т сжигаемого в сутки NH_3 и 20 м^3 на щелочное поглощение, при котором и достигаются 98%-ные выходы по всей абсорбции с получением готового продукта в виде 50%-ной HNO_3 .

Для получения концентрированной HNO_3 Фаузер считает небезопасным способ вымораживания N_2O_4 , уж стоивший больших жертв азотной промышленности. Фаузер также считает недостаточно рациональным и способ работы на аммиачно-кислородной смеси и предлагает одновременное использование давления и пониженных температур, не переходящих, однако, температуры ниже -10° , так как, в противном случае, будет происходить образование твердой N_2O_4 . Влияние давления и одновременного охлаждения на конденсацию NO_2 показано на диаграмме (рис 147). Из диаграммы не трудно видеть что при температуре -10° , и при содержании в газах около 10% NO_2 необходимо применить давление в 10 атм., чтобы сконденсировать 80% окислов азота. Это требует конечно, сравнительно высокого расхода энергии, но зато допускает значительное уменьшение абсорбционной аппаратуры. Схема получения в промышленном масштабе концентрированной HNO_3 дана на рис. 148.

Воздух, нагретый в теплообменнике А при помощи тепла катализированных газов, смешивается в смесителе В, и азотно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат С. Нитрозные газы проходят теплообменник и теплообменный паровой котел D, а затем через второй теплообменник Е, предназначенный для нагревания остаточных газов, предшествующего их использованию в турбине для снижения расхода необходимой для компрессии энергии.

Образующаяся от реакции вода конденсируется в холодильнике F. Если принимать, что реакция получения азотной кислоты протекает по уравнению:



то при конденсации всей воды, с переходом абсорбированных в ней окислов азота в HNO_3 , максимальная концентрация образовавшейся кислоты не может превышать 77,7%. Для того, чтобы

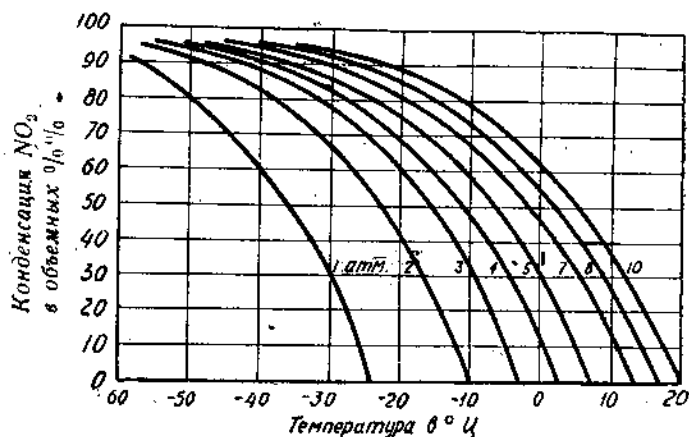


Рис. 147. Влияние давления и одновременного охлаждения на конденсацию NO_2 .

получить концентрацию в 98%, необходимо $\frac{2}{3}$ воды реакции выделить из цикла процесса при помощи крана G, а оставшуюся $\frac{1}{3}$

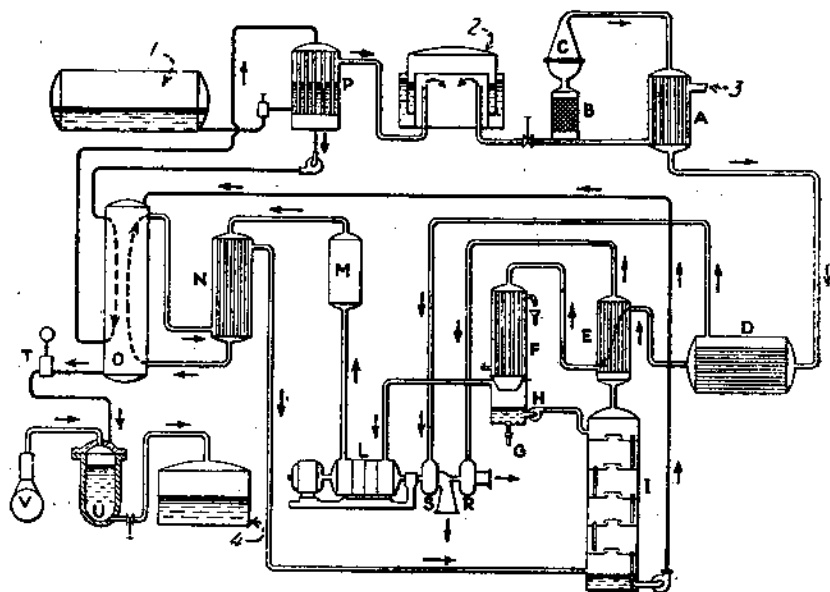


Рис. 148. Установка Фаузера для получения концентрированной азотной кислоты. 1—хранилище для безводного аммиака; 2—аммиачный газометр; 3—подача воздуха; 4—хранилище для концентрированной азотной кислоты.

подать при помощи насоса *H* в абсорбционную колонну. Затем нитрозные газы поступают в турбокомпрессор *L*, откуда после сжатия до 8—10 атм. направляются в окислительную башню *M*, в холодильник *N* и, наконец, в конденсационную башню *O*, состоящую из ряда отделений, охлаждаемых незамерзающей смесью при температуре в -10° . В тех случаях, когда для окисления пользуются безводным жидким аммиаком, то холода получаемого от его испарения в испарителе *P* достаточно для охлаждения азотистых газов. Для облегчения конденсации N_2O_4 в конденсационную башню сверху направляется после абсорбции жидкая азотная кислота, а из основания башни удаляется смесь, содержащая достаточное количество оставленной в цикле воды для превращения в концентрированную кислоту. Для получения концентрированной кислоты достаточно конденсировать 80% всех нитрозных газов, которые имелись по выходе из конвертора.

Газы, выходящие из верхней части конденсационной колонны, после того как они пройдут через теплообменник *N*, направляются вниз поглотительной колонны *J*, в верхнюю часть которой вводится $\frac{1}{8}$ воды, получившейся в результате реакции. В абсорбционной колонне поглощаются остальные окислы азота, не сконденсировавшиеся в колонне *O*. После окончательной абсорбции, остаточные газы перегреваются в теплообменнике *E* и направляются в турбину *R*, соединенную с турбогазоводкой, для рекуперации энергии, необходимой для компрессии.

Пар, производимый котлом, если для него нет другого применения, обычно используется для приведения в движение паровой турбины *S* и, таким образом, расход электрической энергии ограничивается только 140 *kWh* на 1 *t* HNO_3 в моногидрате. Смесью жидкой HNO_3 и N_2O_4 насосом *T* из конденсационной колонны направляется в автоклав *V*, температура в котором повышается до 70° .

Туда же при помощи компрессора *V*, при давлении в 50 атм. вводится кислород. При этих условиях в автоклаве через 4 часа получается 98%-ная HNO_3 .

Промышленного осуществления описываемый способ *Фаузера* пока еще не получил. *Фаузер*, однако, считает, что этот способ можно с успехом применять на существующих окислительных установках, где желательно только часть HNO_3 получить в концентрированном виде. Если этот способ концентрации применяется на заводе, работающем при атмосферном давлении, то необходимое для получения концентрированной кислоты количество окислов азота может быть после холодильников подвергнуто компрессии и в конденсационной колонне при помощи турбоагрегататора, где N_2O_4 и сжижается. В случае работы под давлением непосредственно после окислительной башни ставится конденсационная колонна. Однако, мыслимы и другие схемы производства концентрированной азотной кислоты, одна из которых дана на рис. 149. У нас в Союзе установка для поглощения окислов азота была

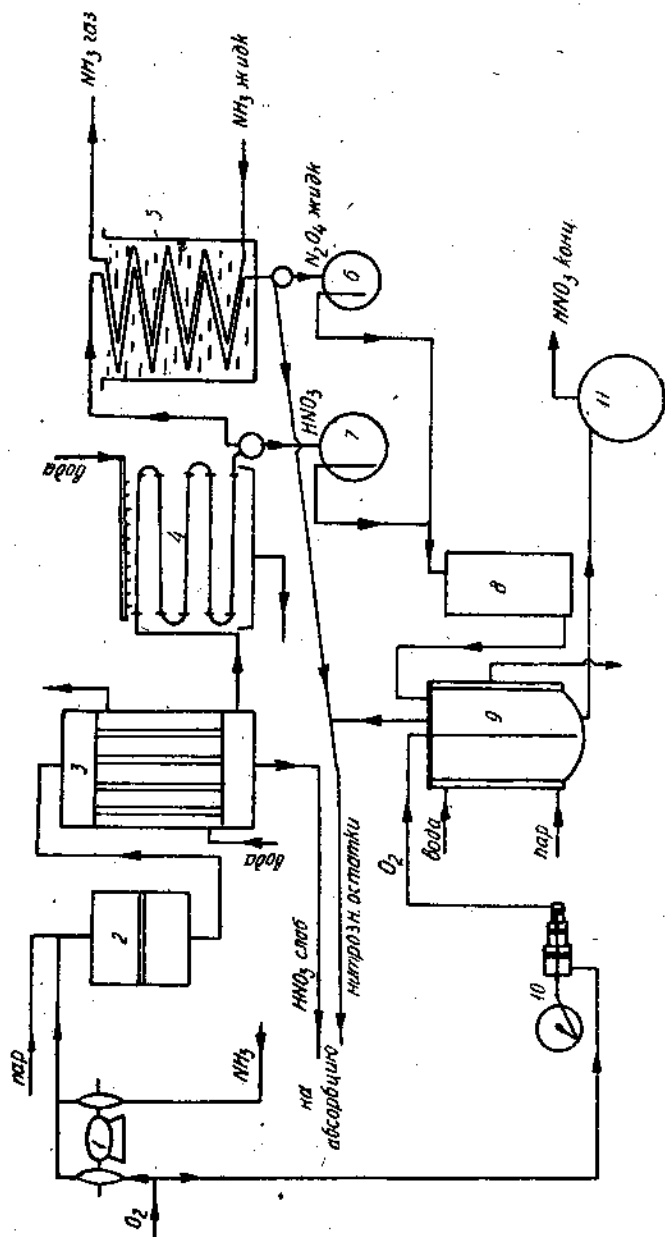


Рис. 149. Схема непосредственного получения азотной кислоты. 1 — вентилятор; 2 — конвертор; 3 — конденсатор; 4 — холодильный рефрижератор; 5 — сборник для жидкой N_2O_4 ; 6 — сборник для жидкой N_2O_4 ; 7 — сборник для 60%-ной HNO_3 ; 8 — смеситель; 9 — автоклав; 10 — компрессор; 11 — хранилище для HNO_3 .

спроектирована инженерами *Маляревским* и *Попковым*. Они так же, как и *Фаузер* в его последних установках, принимают во внимание понижение выходов на 50% при применении давления в 5 атм., и чтобы избежать более или менее значительных потерь азота, они вместо подачи в контактный аппарат уже сжатой аммиачно-воздушной смеси, производят компрессию нитрозных газов после контактного аппарата при температуре около 250—300°. Это объясняется тем, что потери увеличиваются при увеличении давления, например, до 10 атм., а при 10 атм. по мнению *Маляревского* и *Попкова* более выгодно проводить работу окисления окислов азота и их поглощения.

Сущность устройства и работы установки *Маляревского* и *Попкова* дана в приведенной на рис. 150 схеме, из которой видно, что нитрозный газ после контактного аппарата, пройдя теплообменный котел и охладившись приблизительно до 250°, поступает в компрессор *A*, где и сжимается до 10 атм. после чего поступает в холодильник из кислотоупорного материала *B*, орошаемый водой, где газы охлаждаются несколько ниже 50°.

После холодильника *B* нитрозный газ проходит в ряд трубчатых абсорберов-холодильников *D*₁, *D*₂, *D*₃, устройство которых показано на рис. 151.

Окисление и поглощение окислов азота орошающей кислотой здесь происходит при соответствующем охлаждении внешних стенок абсорберов.

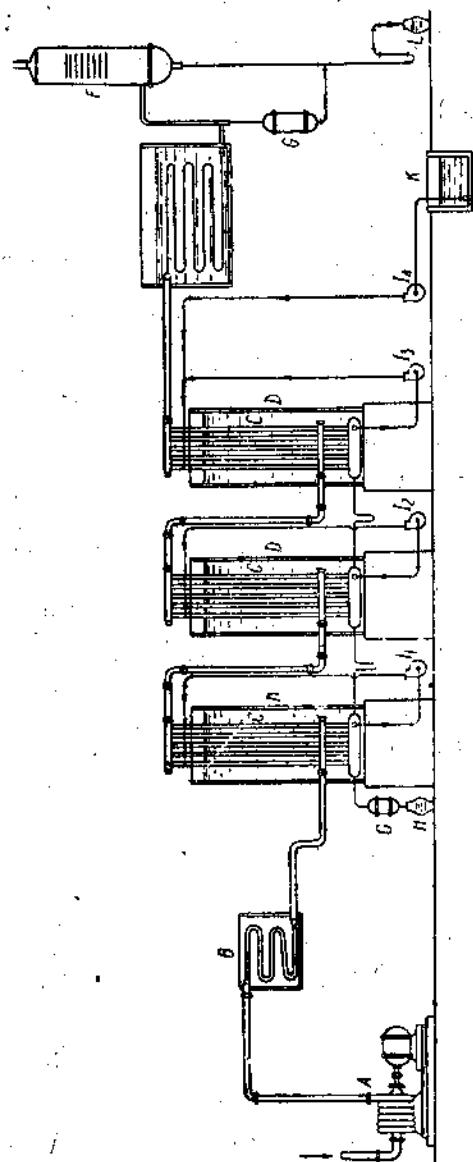


Рис. 150. Схема установки для поглощения окислов азота под давлением *Маляревского* и *Попкова*.

После выхода из абсорбционной системы отработанный газ поступает в расширитель и холодильник и оттуда через брызгоуловитель выходит в атмосферу.

Поглощающей окислы азота жидкостью является вода, конденсирующаяся из нитрозного газа в результате реакции. На случай каких-либо производственных неполадок или в целях получения слабой HNO_3 предусматривается возможность подачи в конечную поглотительную батарею обыкновенной воды с помощью центробежного насоса I_4 . В каждом абсорбере-холодильнике, поглощающая жидкость непрерывно циркулирует при помощи насосов I_1 , I_2 и I_3 и, кроме того, через сифоны, соединяющие кислотные сборники и абсорберы, постепенно перетекает от конечного абсорбера до первого. Конечный продукт — 60—70%-ная HNO_3 через расширитель G переходит в сборник L . Кислота, механически увлеченная из поглотительной системы, уловленная в холодильнике D и ловушке F , стекает в сборник L .

В основу конструкции трубчатых абсорберов-холодильников положена максимальная поверхность охлаждения при минимальном реакционном объеме. Вся абсорбционная система разделяется на три или больше батарей. Каждая батарея состоит из ряда секций вертикальных труб, соединенных коллекторами наверху и внизу.

В каждой батарее нитрозный газ входит в общий коллектор 1 (рис. 152) и отсюда равномерно распределяется между нижними секционными коллекторами 2, откуда идет по ряду вертикальных труб 3, заполненных насадкой (рис. 153), орошаемой поглощающей

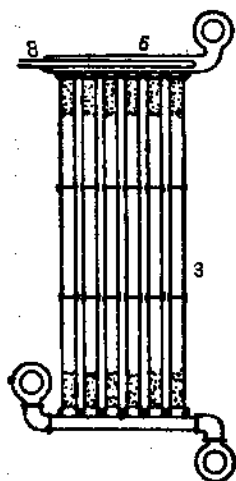


Рис. 151. Трубчатый абсорбер.

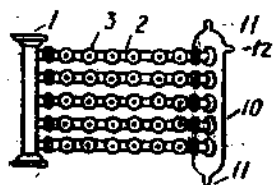


Рис. 152. Нижняя часть абсорбера.

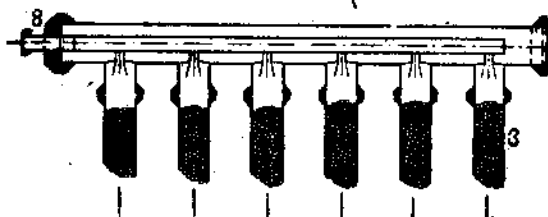


Рис. 153. Верхняя часть абсорбера. Один из поперечных коллекторов.

жидкостью. После выхода из этих труб, газ снова соединяется в верхних секционных коллекторах 6 и затем в общем верхнем коллекторе. Поглощающая, орошающая жидкость нагнетается с помощью насоса в особую трубку 8, смонтированную в каждом из верхних секционных коллекторов. Из трубки 8 жидкость рас-

пределяется между отдельными трубами при помощи специальных кислотных разбрызгивателей.

Абсорбирующая жидкость орошает насадку каждой из вертикальных труб, стекая вниз навстречу току газа, и поступает затем в сборник 10. Этот сборник имеет три штуцера. Два из них (11) при помощи сифонов соединяют его с такими же кислотными сборниками соседних абсорберов-холодильников, а третий — 12 соединен с насосом 1. Вся батарея охлаждается обычным способом водой или холодильными растворами.

Авторы проекта этой установки считают, что их конструкция дает следующие преимущества.

1. Благодаря применению давления в 10 атм. объемы реакционного пространства уменьшаются сравнительно с башенными установками почти что в 100 раз. Отсюда, как следствие компактной системы, снижение первоначальных затрат, уменьшение расходов на амортизацию и т. д.

2. 65—67%-ная HNO_3 , которая может быть получена в данной установке, для дальнейшей своей концентрации требует в два раза меньше H_2SO_4 , чем 50%-ная башенная HNO_3 . При этом необходимо принять во внимание, что уменьшение затрат на концентрацию с излишком компенсирует увеличение эксплуатационных расходов по абсорбции под давлением.

Благодаря применению при поглощении давления, отработанный газ содержит 98% азота, который после сравнительно простого очищения может служить сырьем для ряда других производств, как, например, цианамид кальция, синтетического аммиака и т. д.

3. Растворенные окислы азота, которые выделяются при выходе HNO_3 из аппаратуры, можно утилизировать для производства NaNO_2 .

Несмотря на интенсивную систему охлаждения, все же вряд ли можно рассчитывать на большой выход по абсорбции, так как в системе слишком мало принят во внимание окислительный процесс, обуславливающий полноту поглощения окислов азота и необходимость пребывания нитрозного газа в системе в течение некоторого времени.

Наиболее заслуживающей внимания является система *Дюпона*, работающая под давлением 7—8 атм. и дающая на многих заводах весьма удовлетворительные и стабильные выходы как по контактированию, так и по абсорбции.

Исходным материалом для получения HNO_3 в описываемой здесь установке являются жидкий синтетический аммиак и воздух, при чем для работы используется давление аммиака в 10—12 атм., с которым он выходит из отделения синтеза. Перед поступлением в окислительную установку аммиак подается в специальные баки для хранения, откуда посредством двухцилиндрового компрессора направляется в весовой танк, представляющий цилиндрический стальной сосуд, высотой в 4,37 м и с полезной емкостью в 6,5 м³. Весовой танк установлен на весовой платформе

и предназначен для учета аммиака, поступающего в производство. Снаружи танк снабжен паровым змеевиком для обогрева, необходимым для поддержания определенного давления. Работает весовой танк периодически.

Из весового танка жидкий аммиак поступает в испаритель, служащий для превращения его в газообразный. Испаритель представляет собой цилиндр из толстостенной стали, имеющий внутри паровой змеевик. Общая емкость испарителя 0,64 м³; за вычетом объема, занимаемого змеевиком, полезная емкость его составляет 0,37 м³.

Газообразный аммиак из испарителя направляется в систему. Так как жидкий аммиак содержит от 1 до 2% воды, то оставшаяся после испарения вода вместе с растворенным в ней аммиаком спускается из испарителя в виде 25%-ного нашатырного спирта. Газообразный аммиак из испарителя поступает на фильтр, а оттуда, пройдя редукционный вентиль, снижающий его давление до 9—7 атм., подается в смеситель. В смеситель поступает также и предварительно нагретый воздух, сжатый специальным компрессором до 8—7 атм.

Смеситель представляет изогнутую никелевую трубу

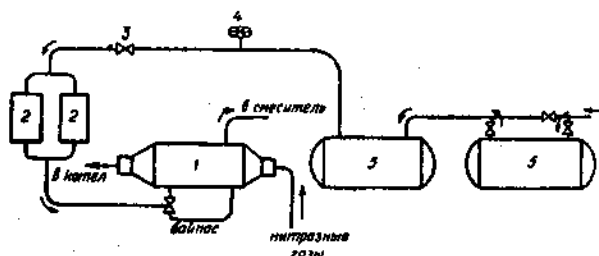


Рис. 154. Схема расположения теплообменника. 1 — теплообменник; 2 — масляный фильтр; 3 — вентиль; 4 — регулятор давления; 5 — ресивер.

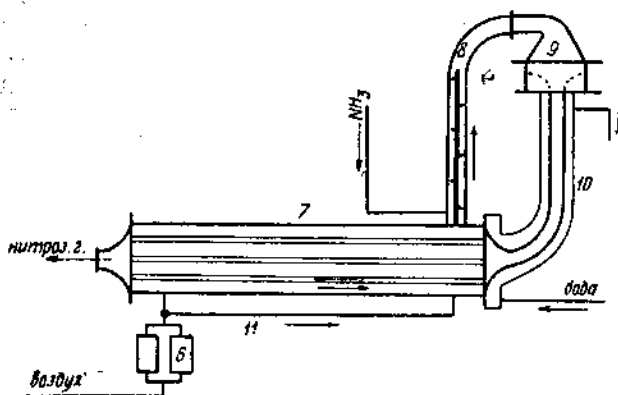


Рис. 155. Схема расположения контактного аппарата; 6 — фильтр; 7 — теплооб. еник; 8 — смеситель; 9 — конвертор; 10 — холодильник; 11 — байпас.

со стержнем внутри; на стержне по всей его длине расположены полукруглые пластинки. Описание смесителя и схематический чертеж даны были ранее при изучении контактных аппаратов (см. рис. 76). Предварительное сжатие и очистка воздуха происходят следующим образом: атмосферный воздух забирается двухступенчатым компрессором через фильтр, служащий для механической очистки воздуха от пыли и проч. После прохождения через

фильтр воздух сжимается в две ступени до 7 атм. и проходит затем последовательно два рессивера, служащие буферами для смягчения толчков от компрессоров. Емкость рессивера 22 м³. На трубопроводе для воздуха перед поступлением его в смеситель установлен автоматический регулятор давления, благодаря чему давление воздуха после компрессора остается неизменным. Для очищения воздуха от масла, увлекаемого от компрессоров, после рессивера он проходит через масляный фильтр, откуда поступает в теплообменник, сделанный из высокохромистой стали и имеющий 37 трубок, по которым проходят горячие газы из контактного аппарата с температурой в 750—800°. Эти трубки омываются воздухом, который должен быть подогрет настолько, чтобы воздушно-аммиачная смесь при поступлении в конвертор имела бы температуру около 300°. Для регулирования температуры воздуха, часть его может быть пущена помимо теплообменника через обводный воздухопровод — байпасс.

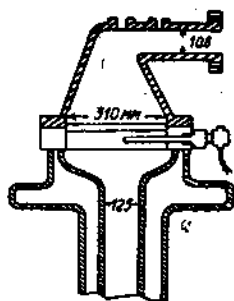


Рис. 156. Контактный аппарат в установке Дюпона.

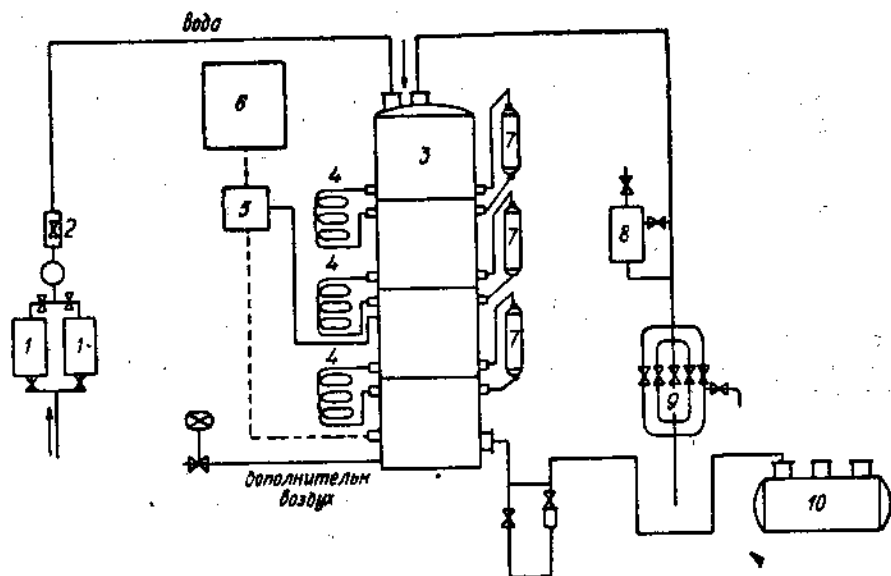


Рис. 157. Схема расположения абсорбционной колонны и связанных с ней аппаратов; 1—водяные насосы; 2—регулятор давления; 3—абсорбционная колонна; 4—кислотные холодильники; 5—кислотоотделитель; 6—газовый холодильник; 7—газовые холодильники колонны; 8—паровой инжектор; 9—редуктор; 10—резервуар для азотной кислоты.

Схема расположения теплообменника дана на рис. 154. После теплообменника нагретый воздух поступает в смеситель,

где происходит образование воздушно-аммиачной смеси с содержанием от 9,5 до 10,5% по объему аммиака. Из смесителя воздушно-аммиачная смесь поступает в контактный аппарат, схема расположения которого и увязка с другими аппаратами дана на рис. 155.

Контактный аппарат имеет цилиндрическую форму и состоит из двух частей, из которых нижняя — цилиндрический корпус — состоит

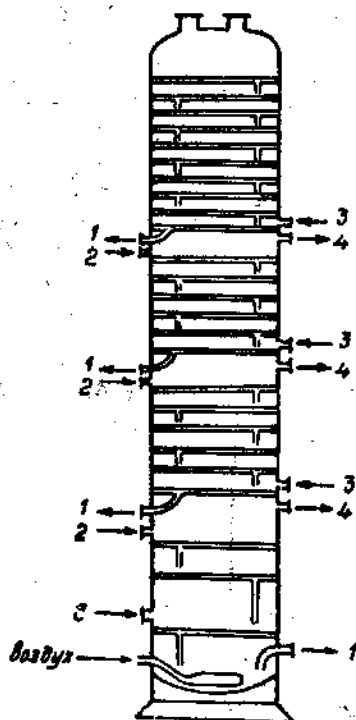


Рис 155. Разрез колонны и вид тарелки с колпачками. 1 — вход кислоты; 2 — выход кислоты; 3 — вход газа; 4 — выход газа.

из высокохромистой огнестойкой стали. Вторая часть — конусообразная толстостенная крыша-шлем — сделана из никкеля. Между корпусом и крышкой в квадратном сечении на колосниках зажимаются сетки в количестве от 12 до 18 шт., сделанные из сплава платины с 10% родия. Общая поверхность сеток $2,35 \text{ м}^2$, полезная поверхность около 2 м^2 , толщина нитей сетки $0,076 \text{ мм}$, при чем на 1 см^2 сетки приходится 1000 отверстий. Общая высота 2360 мм, диаметр 540 мм. Контактный аппарат расположен вертикально и газовая смесь поступает в него через верхнюю крышку. Схематический разрез контактного аппарата дан на рис. 156.

В теплообменнике, куда поступает газ из контактного аппарата, происходит отдача тепла нитрозными газами идущему навстречу воздуху. После теплообменника нитрозные газы идут в холодильник-конденсатор, состоящий из двух секций труб, сделанных

из высокохромистой стали и имеющих общую поверхность охлаждения в 40 м^2 . Здесь газы охлаждаются до $35 - 40^\circ$ и конденсируется вода, содержащаяся в нитрозных газах. Конденсационная вода абсорбирует значительное количество окислов азота с образованием $56 - 6\% \text{ HNO}_3$, которая вводится в предпоследнюю секцию абсорбционной башни, сделанной из хромистой стали. Схема установки абсорбционной колонны и связанных с ней аппаратов дана на рис. 157.

Башня состоит из 3 отдельных звеньев и разделена по высоте перегородками на четыре секции. В каждой секции имеются тарелки с рядом отверстий, прикрытых колпачками, при чем каждая из тарелок снабжена переливными трубками для перетекания кислоты. Устройство башни показано схематически на рис. 158.

Нитрозные газы в смеси с дополнительным воздухом поступают в самую нижнюю секцию, имеющую три тарелки. Секция эта имеет значительный окислительный объем. Окисленный газ выходит из башни в верхней части секции и, пройдя газовый холодильник, поступает вновь в башню в нижнюю часть второй секции. Во второй секции имеется шесть тарелок с отверстиями, прикрытыми колпачками и с переточными трубами. Газ, проходя вверх, каждый раз пробулькивает под колпачками через слой кислоты, находящейся на каждой тарелке и постепенно перегакающей книзу, каждый раз проходя при вытекании из нижней тарелки секции через кислотный холодильник и поступая на верхнюю тарелку нижестоящей секции. При стекании с тарелки на тарелку, орошающая жидкость постепенно насыщается окислами азота и превращается в азотную кислоту. Крепость кислоты повышается по мере приближения ее к низу башни. Третья секция имеет так же, как и вторая, шесть тарелок и увеличенный окислительный объем над верхней тарелкой. Четвертая секция орошается водой, поступающей на последнюю верхнюю тарелку, и имеет 11 тарелок.

Абсорбционная башня снабжена тремя газовыми и 3 кислотными холодильниками. Газовые холодильники состоят из двух больших холодильников, состоящих каждый из 73 труб с общей поверхностью в $13,85 \text{ м}^2$, и одного малого холодильника с тем же количеством труб и поверхностью охлаждения в $5,5 \text{ м}^2$.

Кислотные холодильники также состоят из двух больших холодильников и одного малого, змеевикового типа, охлаждаемых водой. Длина змеевика при его диаметре в 33 мм для больших холодильников 0,7 м, а для малого 12,2 м. Общая высота абсорбционной башни 12,4 м, диаметр 1656 мм, полезный объем $24,5 \text{ м}^3$. Для получения кислоты применяется конденсат в частности используется конденсат пара, идущего на испарение NH_3 . Конденсат этот подается поршневым насосом в виде воды под давлением до 7—8 атм. Полученная в башне кислота собирается в специальном резервуаре для хранения HNO_3 . Выходящая кислота, пройдя 26 тарелок, имеет крепость в 59—63%. Кислота после первого холодильника, пройдя 23 тарелки, содержит 57—60%, после второго холодильника, пройдя 8 тарелок — 33—37% и после третьего холодильника, пройдя 11 тарелок — 15—17%.

Выход по абсорбции в среднем составляет 97—98%. Исходящий газ содержит:

2—4 весовых % O_2 ,
0,1—0,2 весовых % NO ; остальное представляет из себя N_2 .

Несмотря на применение специальных сталей, они все же разъедаются и анализ конечного продукта показывает:

63,32% HNO_3 ,
0,15% N_2O_5 ,
0,00056% Fe

Нельзя не указать, что в настоящее время вносятся небольшие и большие конструктивные изменения в абсорбционные колонны. В настоящее время в замен внешних холодильников для газа и кислоты начинает применяться внутреннее охлаждение при помощи расположенных на ряде тарелок охлаждающих змеевиков, в которых охлаждающим средством служит как вода, так и в отдельных случаях испаряющийся аммиак.

Расход электроэнергии на 1 т моногидрата 450—600 кВт. Общие выходы по всей системе, т. е. по конверсии и абсорбции, не спускаются ниже 92% и в среднем обычно держатся около 92—96%.

Общая схема установки дана на рис. 159.

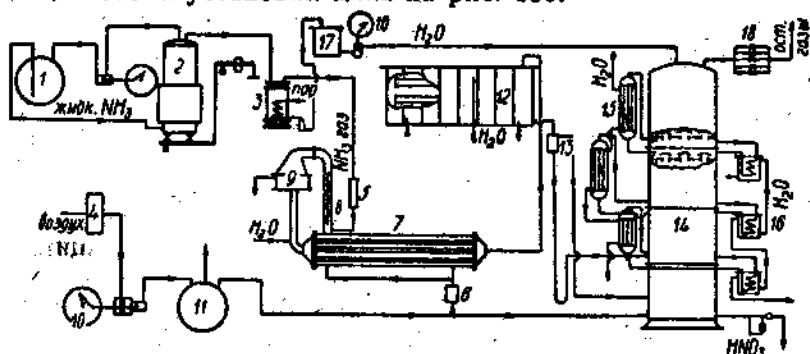


Рис. 159. Схема производства HNO_3 системы Дюпона. 1 — хранилище NH_3 ; 2 — танк весовой; 3 — испаритель NH_3 ; 4, 5, 6 — фильтры; 7 — теплообменник; 8 — смеситель; 9 — контактный аппарат; 10 — компрессоры и насосы; 11 — ресивер; 12 — конденсатор; 13 — сепаратор; 14 — абсорбционная колонна; 15 — газовый холодильник; 16 — кислотный холодильник; 17 — сборник воды; 18 — дроссельный вентиль.

В настоящее время на основании опыта работы на установках Фаузера и Дюпона очевидно, что работа под давлением по крайней мере в абсорбционной части установки дает значительно большие технологические и экономические преимущества, чем работа под атмосферным давлением.

РАСЧЕТ АБСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ УСТАНОВКИ, РАБОТАЮЩЕЙ ПО МЕТОДУ ДЮПОНА

В целях наилучшего ознакомления с конструктивной сущностью абсорбционной части системы Дюпона остановимся на методах ее расчета, приняв в основу расчета следующие исходные данные:

1. Производительность — 20 т HNO_3 в моногидрате.

2. Давление — 7 атм.

3. Состав конверсионного газа примем в соответствии с практическими данными по действующим в СССР установкам Дюпон, т. е.

контактирование 96%

абсорбция 96%

содержание NH_3 в воздушно-аммиачной

смеси 10%

концентрация продукционной кислоты 42° Вé или 60%.

Потери HNO_3 по концентрации обычно не превышают 5%.
Коэффициент полезного действия установки в:

$$\eta = 0,95 \cdot 0,96 \cdot 0,98 = 0,893.$$

Тогда расчет на основании принятых показателей дает следующий состав конверсионного газа на часовую производительность:

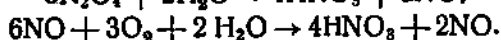
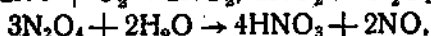
Состав	кг-моли	%	Доли единицы
NO	14,2	9,4	0,094
O ₂	9,8	6,4	0,064
N ₂	105,5	69,6	0,696
H ₂ O (пар)	22,2	14,6	0,146
Всего	151,7	100,0	1,000

Прежде всего остановимся на расчетах количества добавочного воздуха, количества питающей абсорбционную башню воды и составе выхлопных газов.

Теоретическое количество кислорода, необходимое для превращения окиси азота в двуокись, определяется по реакции:



т. е.



Таким образом из шести молекул NO две восстанавливаются опять в NO, т. е. суммарное количество NO, подлежащее окислению в процессе абсорбции, можно выразить следующим рядом:

$$N + \frac{1}{3}N + \frac{1}{9}N + \frac{1}{27}N \dots$$

$$\lim \sum = 1,5N.$$

При превращении 14,2 · 0,98 молей NO в HNO_3 теоретический расход O₂ на окисление NO будет:

$$14,2 \cdot 0,98 \cdot 1,5 \cdot 0,5 = 10,42 \text{ молей O}_2.$$

Количество добавочного кислорода по отношению к теоретическому равно:

$$10,42 - 9,8 = 0,62 \text{ молей O}_2,$$

что связано с введением

$$\frac{0,79 \cdot 0,62}{0,21} = 2,33 \text{ молей N}_2.$$

Для обеспечения оптимального режима абсорбции в хвостовых газах держат 2% по объему O₂, для чего необходимо ввести:

$$\frac{2,0 \cdot 0,79}{0,21} = 7,54\% \text{ N}_2.$$

Для окончательного расчета добавочного воздуха найдем состав выхлопных газов.

Потери по абсорбции составляют:

$$14,2 \cdot 0,02 = 0,284 \text{ молей.}$$

Продукционная кислота после продувки при выходе из колонны содержит до 0,1% растворенных окислов, что в пересчете на N_2O_5 дает:

$$\frac{14,2 \cdot 0,98 \cdot 76 \cdot 0,1}{100 \cdot 30} = 0,353 \text{ кг } N_2O_5$$

или

$$\frac{0,353 \cdot 2}{76} = 0,093 \text{ молей NO.}$$

В составе выхлопных газов содержится NO:

$$0,284 - 0,093 = 0,191 \text{ молей.}$$

Влаги в хвостовых газах при температуре выхлопа равной 25° содержится:

$$\frac{23,55 \cdot 100}{7 \cdot 760} = 0,443\%$$

Обозначая через x общее число молей в хвостовых газах, имеем:

$$105,5 + 2,33 + 0,191 + 0,00443x + 0,02x + 0,0754x = x,$$

откуда

$$x = 120 \text{ молей.}$$

Таким образом для обеспечения 2% избыточного O_2 в хвосте, необходимо ввести в низ колонны:

$$120 \cdot 0,02 = 2,4 \text{ молей } O_2 \text{ и } 120 \cdot 0,0754 = 9,05 \text{ молей } N_2.$$

Общее количество добавочного воздуха:

$$\begin{array}{lcl} O_2 & \dots\dots & 2,4 + 0,62 = 3,02 \text{ молей} \\ N_2 & \dots\dots & 2,33 + 9,05 = 11,38 \text{ молей} \end{array}$$

$$\text{Воздуха} \dots 14,40 \text{ молей}$$

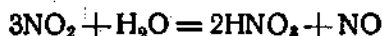
Паров воды в хвостовых газах будет:

$$120 \cdot 0,00443 = 0,532 \text{ молей.}$$

Состав выхлопа:

	Состав	Молей
NO		0,191
O_2	$3,02 - 0,62$	2,400
N_2	$105,5 + 11,38$	116,880
H_2O		0,532
Всего		120,000

На образование 100%-ной HNO_3 по уравнению:



необходимо:

$$14,2 \cdot 0,98 \cdot 0,5 = 6,95 \text{ кг воды.}$$

В 60%-ной HNO_3 содержится

$$\frac{13,9 \cdot 63 \cdot 40}{60} = 584 \text{ кг воды}$$

Всего таким образом необходимо ввести:

$$6,95 + 584 = 590,95 \text{ кг}$$

или

$$\frac{590,95}{18} = 32,223 \text{ моля воды}$$

С учетом реакционной воды и влажности выхлопных газов вводим в верх колонны:

$$32,223 - 22,2 + 0,532 = 10,555 \text{ молей воды}$$

или

$$190 \text{ кг/час. воды.}$$

Вода подается с напором в сети 7,5 атм.

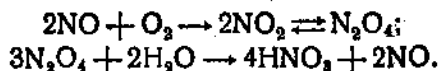
Расчет конденсации реакционной воды, конвертированных газов и состава газа после конденсации

Примем для оптимального теплового режима абсорбционной колонны температуру в 25—35°.

Таким образом, конвертированные газы после прохождения воздушного теплообменника с температурой в 500° перед поступлением в абсорбционную башню должны быть пропущены через холодильник.

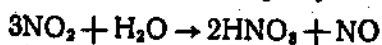
Принимая во внимание возможные климатические условия местности для проектируемой установки, т. е. считая температуру воды летом в 16°, принимаем температуру газа после холодильника в 30°.

При охлаждении конвертированного газа при наличии в газе реакционной воды и избыточного кислорода в реакционном пространстве холодильника, происходит окисление NO с образованием слабой HNO_2 :



Основная трудность расчета сводится к нахождению степени окисления и поглощения по выходе из холодильника, поскольку температура газа, а следовательно и константа скорости реакции окисления NO , непрерывно изменяется.

Кроме того с момента конденсации реакционной воды идет поглощение NO_2 с образованием HNO_3 и регенерацией NO :



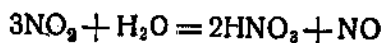
В силу этого расчета степени окисления, приводившееся ранее уравнение:

$$Kt = \frac{2}{2C_{\text{O}_2} - C_{\text{NO}}} \left(\frac{1}{C_{\text{NO}}} - \frac{1}{C_{\text{NO}_2}} \right) - \frac{4,6}{(2C_{\text{O}_2} - C_{\text{NO}})^2} \cdot \lg \frac{(2C_{\text{O}_2} - C_{\text{NO}} + C_{\text{NO}}) C_{\text{NO}}}{2C_{\text{O}_2} - C_{\text{NO}}}$$

или другие подобные уравнения не применимы, вследствие разнотечения протекающих процессов.

Расчет в данном случае можно вести следующим путем.

Для реакции образования HNO_3 по уравнению:



будем иметь:

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

или, вводя частные константы:

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

будем иметь:

$$K_p = K_1 \cdot K_2.$$

Для кислоты данной концентрации частная константа:

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

есть функция только температуры.

Значения K_1 при различных температурах и концентрациях были определены экспериментальным путем Burdick'ом и Freed'ом; их данные приведены в таблице.

Концентрация HNO_3	$\lg K_1$	
	25°	50°
11,5	6,59	5,65
24,1	5,37	4,20
33,4	4,36	3,18
40,2	3,70	2,58
45,1	3,20	2,10
49,4	2,75	1,97
57,8	1,11	0,90

На основе этих экспериментальных значений K_1 , рассчитываются степени окисления и абсорбции.

Пусть $2m$ — доля моля NO в газе до окисления, u — доля моля NO после окисления, w — доля моля NO_2 после окисления, x — степень окисления NO , z — степень абсорбции, A — доля моля образовавшейся HNO_3 .

Допуская, что процесс идет в две стадии (первая — окисление NO и вторая — абсорбция NO₂), имеем следующий ряд уравнений:

$$u = 2m(1-x) \quad \dots \quad (1)$$

$$w = 2mx \quad \dots \quad (2)$$

$$A = \frac{2}{3} wz \quad \dots \quad (3)$$

Связываем введенные нами величины с уравнением: $K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^2}$

Парциальные давления NO и NO₂ в момент равновесия

$$p_{\text{NO}} = \frac{P \left(u + \frac{1}{3} wz \right)}{\left(1 - \frac{2}{3} wz \right)},$$

где $\left(u + \frac{1}{3} wz \right)$ — концентрация NO в долях единицы в момент равновесия, с учетом регенерации NO после абсорбции NO₂, $\left(1 - \frac{2}{3} wz \right)$ — сумма парциальных концентраций в долях единицы всех газов:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{P \cdot w(1-z)}{\left(1 - \frac{2}{3} wz \right)},$$

где $w(1-z)$ — концентрация в газе NO₂ в долях единицы с учетом поглощения NO₂ при абсорбции и $\left(1 - \frac{2}{3} wz \right)$ — сумма парциальных концентраций всех газов в долях единицы.

Подставляя выведенные значения парциальных давлений в уравнение частной константы

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^2},$$

получаем:

$$K_1 = \frac{P \left(u + \frac{1}{3} wz \right)}{\left(1 - \frac{2}{3} wz \right)} : \frac{P^2 w^2 (1-z)^2}{\left(1 - \frac{2}{3} wz \right)^3},$$

$$K_1 = \frac{\left(u + \frac{1}{3} wz \right) \left(1 - \frac{2}{3} wz \right)^2}{P^2 w^2 (1-z)^2}.$$

Множитель $\left(1 - \frac{2}{3} wz \right)^2$ является фактором, учитывающим сокращение объема газа вследствие образования жидкой фазы (кислоты) из $\frac{2}{3}$ абсорбированной NO₂.

При сравнительно незначительной концентрации окислов азота в нашем газе, роль этого фактора ничтожна; поэтому мы его отбрасываем. Излишне также введение поправки на сокращение

объема газа вследствие полимеризации, что только усложнило бы расчет, не внося никаких существенных изменений в получаемые результаты.

Ориентировочный подсчет с учетом и без учета указанных двух факторов дал разницу в подсчете концентрации NO_2 после холодильника в абсолютном значении 0,00014, при чем относительная погрешность составила 0,5%.

Таким образом расчетное уравнение в более простой форме принимает следующий вид:

$$K_1 = \frac{u + \frac{1}{3} wz}{P^2 w^2 (1 - z)^2} \dots \dots \dots (4)$$

Из уравнения (3) имеем:

$$z = \frac{3A}{2w}.$$

Подставляя значения z , u и w из уравнений (1), (2), (4) получаем

$$K_1 = \frac{2m(1-x) + \frac{1}{3} \cdot 2mx \cdot \frac{3A}{4mx}}{P^2 \cdot (2mx)^2 \cdot \frac{(4mx - 3A)^2}{(4mx)^3}} \dots \dots \dots (5)$$

Таким образом мы имеем основное уравнение для расчета, у которого k , m и P известны, значение же A , т. е. количество образовавшейся HNO_3 в долях единицы, находим из следующего расчета.

На основе приблизительного подсчета принимаем 125 молей выходящего из холодильника газа.

Согласно практическим данным режима установок Дюпона концентрация конденсата принимается равной 50%-ной HNO_3 .

Упругость водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$ над 50%-ной кислотой при 30° по Ландольту равна 14,4 мм Hg.

Тогда количество водяных паров, остающихся в газовой фазе несконденсированными, будет равно:

$$\frac{14,4 \cdot 125}{760 \cdot 7} = 0,34 \text{ молей.}$$

Конденсируется в холодильнике паров воды $22,2 - 0,34 = 21,86$ моля или в долях единицы 0,144.

Тогда будет иметь место равенство:

$$A = \frac{\left(0,144 - \frac{A}{2}\right) \cdot 18 \cdot 0,5}{63 \cdot 0,5} = 0,036.$$

Значение частной константы берем по интерполяционной кривой, составленной по опытным данным Бердика и Фрида, на основании которой получаем, что при 30° и концентрации HNO_3 в 50%:

$$\lg K_1 = 2,4596 \text{ и } K_1 = 288,1.$$

Отсюда

$$2m = 0,094 \text{ и } m = 0,047.$$

Теперь, имея все данные для расчета x , найдем x из уравнения (5):

$$288,1 = \frac{16 \cdot 0,047 (1-x) + 4 \cdot 0,036}{49 \cdot (4 \cdot 0,047x - 8 \cdot 0,036)^2}.$$

Решение полученного уравнения аналитическим путем громоздко. Следует воспользоваться возможностью графического решения, для чего уравнение следует преобразовать следующим образом:

$$49 \cdot 288,1 = \frac{0,752 (1-x) + 0,144}{\left(x - \frac{3 \cdot 0,036}{0,188}\right)^2 \cdot (0,188)^2};$$

$$(x - 0,574)^2 = \frac{1,19 - x}{125} \dots \dots \dots (6)$$

Пусть

$$(x - 0,574)^2 = y_1 \text{ и } \frac{1,19 - x}{125} = y_2.$$

Таким образом мы имеем два уравнения, из которых первое представляет собою уравнение кубической параболы, второе — прямой.

Строим график ветви параболы α в пределах от $x = 0,5$ до $x = 0,9$, т. е.

при $x = 0,6$; $y_1 = (0,6 - 0,574)^2 = 0,0000176$;	$y_1 \cdot 10^3 = 0,0176$
" $x = 0,7$; $y_1 = 0,002$	$y_1 \cdot 10^3 = 2$
" $x = 0,8$; $y_1 = 0,0156$	$y_1 \cdot 10^3 = 15,6$
" $x = 0,9$; $y_1 = 0,0346$	$y_1 \cdot 10^3 = 34,6$

Затем по двум каким-либо значениям, например, $x = 0,3$ и $y_2 = 0,00712$ или $y_2 \cdot 10^3 = 7,12$ и $x = 0,8$ и $y_2 = 0,0313$ или $y_2 \cdot 10^3 = 3,13$ наносим прямую.

Получая таким образом диаграмму (рис. 160), видим, что прямая пересекает параболу в точке, абсцисса которой $x = 0,73$.

Подставляя значение x в уравнение (2) и (4), рассчитываем степень поглощения:

$$w = 0,094 \cdot 4,73 = 0,0686$$

и

$$(x - 0,574)^2 = \frac{1,19 - x}{125}$$

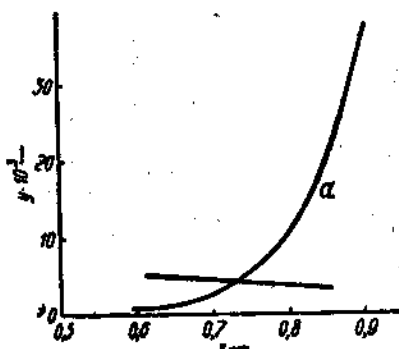


Рис. 160. График уравнения:

$$z = \frac{3 \cdot 0,036}{2 \cdot 0,0686} = 0,788.$$

Таким образом окислилось NO в NO₂:

$$14,2 \cdot 0,73 = 10,36 \text{ молей.}$$

Осталось в газе после окисления NO: -

$$14,2(1 - 0,73) = 1,84 \text{ молей NO и}$$

$$9,8 - \frac{10,36}{2} = 4,62 \text{ молей O}_2.$$

Образовалось слабой HNO₃ (в моногидрате):

$$151,7 \cdot 0,036 = 5,44 \text{ молей.}$$

Осталось в газе после поглощения:

$$10,36 \cdot (1 - 0,788) = 2,2 \text{ молей NO}_2.$$

Выделилось в газовую фазу в результате поглощения:

$$\frac{5,44}{2} = 2,72 \text{ молей NO}.$$

Проверяем правильность ориентировочного подсчета количества сконденсированной воды.

На образование 5,44 молей моногидрата и разбавление до 50% пошло воды:

$$\frac{5,44}{2} + \frac{5,44 \cdot 63}{18} = 21,8 \text{ молей,}$$

т. е. между предварительно принятым количеством воды и вычисленным имеем полное совпадение.

На основе произведенных расчетов составляется материальный баланс конденсации.

Материальный баланс газов в конденсаторе на часовую производительность

Компоненты	Начальный состав		После окисления	После абсорбции	
	Моли	Доли единицы	Моли	Моли	Доли единицы
NO	14,2	0,094	3,84	6,56	0,055
NO ₂	—	—	10,36	2,2	0,0184
O ₂	9,8	0,064	4,62	4,62	0,0389
N ₂	105,5	0,696	105,5	103,5	0,885
H ₂ O	22,2	0,146	22,2	0,4	0,00335
Всего	151,7	1,0	146,52	119,28	1,0
HNO ₃ в моногидрате	—	—	—	5,44	—

Для того, чтобы рассчитать тепловой баланс конденсации, примем во внимание следующий приход тепла.

Приход тепла

1. Тепло, приносимое конвертированными газами при 500°. Принимая значения молярных теплоемкостей компонентов:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{NO}}^{0-500^\circ} &= 7,29, \\ \mu_{\text{O}_2}^{0-500^\circ} &= \mu_{\text{N}_2}^{0-500^\circ} = 7,23, \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{0-500^\circ} &= 8,55, \\ \mu_{\text{NO}_2}^{0-500^\circ} &= 8,83,\end{aligned}$$

будем иметь для тепла, вносимого газом:

$$q_1 = (14,2 \cdot 7,29 + 9,8 \cdot 7,23 + 105,5 \cdot 7,23 + 22,2 \cdot 8,55) \cdot 500 = 1127,5 \cdot 500 = 563\,500 \text{ кал.}$$

2. Тепло реакции окисления

$$\begin{aligned}\text{NO} + 0,5\text{O}_2 &= \text{NO}_2 + 13\,100 \text{ кал.} \\ q_2 &= 10,36 \cdot 13\,100 = 135\,500 \text{ кал.}\end{aligned}$$

3. Тепло поглощения NO_2 рассчитываем на основе уравнений:

$$\begin{aligned}2\text{NO}_2 &= \text{N}_2\text{O}_4 + 12\,900 \text{ кал.}, \\ \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} &= \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 + 14\,000 \text{ кал.}, \\ 3\text{HNO}_2 &= \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} - 18\,400 \text{ кал.}\end{aligned}$$

Суммарное тепло реакции образования HNO_3 из NO_2 и H_2O :

$$\begin{aligned}\frac{12\,900}{2} + \frac{14\,000}{2} - \frac{18\,400}{3} &= 10\,400 \text{ кал.} \\ \left[\text{NO}_2 + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O} = \frac{2}{3}\text{HNO}_3 + \frac{1}{3}\text{NO} + 10\,400 \right]\end{aligned}$$

и на 1 моль поглощения:

$$q_3 = 8,16 \cdot 10\,400 = 85\,000 \text{ кал.}$$

Для окончательного расчета тепла поглощения NO_2 также учитывается тепло разведения моногидрата.

При данном разведении HNO_3 до 50% концентрации по Ландольту на 1 моль HNO_3 придется 5,7 кал., а на все количество конденсата:

$$5,44 \cdot 5,7 = 31 \text{ кал.}$$

Это количество тепла ничтожно и в дальнейших расчетах мы им пренебрегаем.

Окончательно считаем тепло поглощения:

$$q_3 = 85\,000 \text{ кал.}$$

4. Тепло конденсации реакционной воды.

Скрытая теплота испарения 1 кг воды при 6 абс. атм. = 494,1 кал.

$$q_4 = 494,1 \cdot 21,8 \cdot 18 = 194\,000 \text{ кал.}$$

Таким образом, весь приход тепла будет равен:

$$Q = 563\,500 + 135\,500 + 85\,000 + 194\,000 = 978\,000 \text{ кал.}$$

Расход тепла

1. Тепло, уносимое газами из конденсатора.

Так как молярные теплоемкости газов выражаются:

$$\mu c_{\text{NO}}^{0-30} = 7,26,$$

$$\mu c_{\text{N}_2}^{0-30} = \mu c_{\text{O}_2}^{0-30} = 5,98,$$

$$\mu c_{\text{NO}_2}^{0-30} = 8,80,$$

$$\mu c_{\text{H}_2\text{O}}^{0-30} = 8,29,$$

то

$$q_1 = 30 [6,56 \cdot 7,26 + (106,5 + 4,62) 8,98 + 2,2 \cdot 8,80 + 0,4 \cdot 8,2] = 30 \cdot 830,5 = 250\,00 \text{ кал.}$$

2. Тепло, уносимое кислотой.

Так как удельная теплоемкость 50%-ной HNO_3 при 30°C

$$c_{\text{HNO}_3} = 0,653,$$

то

$$q_2' = 0,653 \cdot \frac{5,44 \cdot 63}{5,0} \cdot 30 = 13\,440 \text{ кал.}$$

3. Тепло, уносимое посредством теплопередачи водой, охлаждающей конденсатор, обозначим через q'_x .

Всего, следовательно, в расходе:

$$25\,000 + 13\,440 + q'_x = 38\,440 + q'_x,$$

откуда уравнение баланса:

$$q'_x = 978\,000 - 38\,440 = 939\,560 \text{ кал.}$$

Сводная таблица теплового баланса конденсации

Статья	Приход тепла	кал.	Статья	Расход тепла	кал.
1	С конвертированными газами	563 500	1	Тепло, уносимое газами	25 000
2	Реакции окисления	135 500	2	Тепло, уносимое кислотой	13 440
3	Тепло поглощения	85 000	3	Тепло, уносимое охлаждающей водой	939 560
4	Тепло конденсации	194 000			
	Всего	978 000		Всего	978 000

Таким образом конденсатор должен быть рассчитан на мощность 939 560 кал. в час.

Расчет поверхности, необходимой для отнятия этого количества тепла от нитрозных газов, осложняется разнообразием физических и химических процессов, протекающих в холодильнике конденсатора, в силу чего рассчитывать его в целом не представляется возможным.

Поэтому следует всю поверхность холодильника разделить на следующие три условных зоны, в соответствии с протекающими в каждой зоне процессами:

1) зона охлаждения нитрозных газов до точки конденсации паров — процессы теплопередачи в этой зоне характеризуются сопротивлениями газовой пленки внутри трубы и пленки воды, обтекающей трубу снаружи;

2) зона конденсации паров характеризуется теплопередачей от пленки конденсирующихся паров к пленке воды снаружи труб;

3) зона охлаждения конденсата характеризуется сопротивлением пленки конденсата внутри трубы, а снаружи — пленки воды.

Для предварительного расчета примем линейную скорость газа w по выходе из холодильника = 10 м/сек.

Предварительно также примем, что холодильник имеет 3 секции.

Тогда внутренний диаметр холодильника:

$$d_{\text{внут.}} = \sqrt{\frac{4v}{3,14 w}},$$

где v — объемная скорость газа в секции по данным материального баланса:

$$v = \frac{119,28 \cdot 22,4 (273 + 30)}{3 \cdot 3600 \cdot 273 \cdot 7} = 0,0392 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Тогда

$$d_{\text{внут.}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0392}{3,14 \cdot 10}} = 0,071 \text{ м.}$$

Размер диаметра соответствует практическим данным; поэтому окончательно принимаем $w = 10$ м/сек. и число секций $n = 3$.

Холодильник следует взять обычной конструкции, т. е. с 3 секциями горизонтальных труб, погруженных в воду и заключенных в прямоугольном железном кожухе.

Длину звеньев в секции принимаем равной 5 м. Учитывая корродирующее действие слабой HNO_3 , берем для труб высокохромистую сталь толщиной 5 мм.

Тогда

$$d_{\text{нар.}} = 0,071 + 2 \cdot 0,005 = 0,081 \text{ м.}$$

Размещаем 3 секции труб в сечении кожуха $5 \times 0,7$ м горизонтально.

Газ поступает сверху при 500° и уходит снизу охлажденным до 30° ;

вода идет противотоком, с температурой равной при входе 16° . Средняя температура воды в наиболее жаркие месяцы при выходе 40° . Сравнительно низкая температура, которую должна иметь уходящая вода вызывает необходимость возможно более мощного конденсатора.

Принимая предварительно, что трубы занимают $\frac{1}{3}$ сечения кожуха, имеем величину свободного сечения кожуха:

$$S_{\text{кож.}} = 5 \cdot 0,7 \cdot \frac{2}{3} = 2,3 \text{ м}^2.$$

По данным теплового баланса требуется всего отвести:

$$939\,560 \text{ кал./час.}$$

Расход воды

$$G = \frac{939\,560}{(40-16) \cdot 1000} = 39,1 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Скорость охлаждающей воды

$$w = \frac{39,1}{3600 \cdot 2,3} = 0,0048 \text{ м/сек.}$$

При расчете поверхности охлаждения, соответствующей зоне охлаждения конвертированных газов, следует иметь в виду, что выбор коэффициента теплопередачи α к газовой пленке от металлической стенки, предложенный *Нуссельтом*, в рассматриваемом случае неприменим.

Для расчета коэффициента теплопередачи газовой пленки следует пользоваться экспериментально проверенным в широких пределах уравнением *Вебера*:

$$h = \frac{1,68 (\gamma w)^{0,8} \Gamma^{0,5} c_p}{\mu^{0,3} d^{0,2}},$$

где μ — средний молекулярный вес газа, равный

$$0,004 \cdot 30 + 32 \cdot 0,064 + 28 \cdot 0,696 + 10 \cdot 0,146 = 27;$$

w — линейная скорость газа.

Берем среднее значение $w_{\text{ср.}}$ в рассчитываемой зоне

$$w_{\text{ср.}} = \frac{4v_{\text{ср.}}}{\pi d^2}.$$

Средняя объемная скорость в секции по данным баланса будет:

$$v_{\text{ср.}} = \frac{151 \cdot 7 \cdot 22,4 \left(293 + \frac{500 + 125}{2} \right)}{3 \cdot 3600 \cdot 273 \cdot 7},$$

где 125° — температура конденсации пара при 6 атм.

$$v_{\text{ср.}} = 0,096 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Тогда

$$w = \frac{4 \cdot 0,096}{3,14 (0,071)^2} = 24,4 \text{ м/сек.}$$

Средний удельный вес газа γ при принятых условиях:

$$\gamma = \frac{27 \cdot 273 \cdot 7}{22,4 \left(273 + \frac{500 + 125}{2} \right)} = 3,93 \text{ кг/м}^3$$

$$T = 273 + \frac{500 + 125}{2} = 585^\circ \text{ абс.}$$

c_p — средняя удельная теплоемкость газа, проще всего вычисляется по данным баланса:

$$c_p = \frac{1127,5}{151,7 \cdot 27} = 0,275 \text{ кал.}$$

Подставляя, получаем для h :

$$h = \frac{1,68 \cdot (3,93 \cdot 24,4)^{0,8} \cdot 0,275 \cdot 585^{0,5}}{27^{0,3} \cdot 0,071^{0,4}} =$$

$$= \frac{1,68 \cdot 38,51 \cdot 24,18 \cdot 0,275}{2,69 \cdot 0,501} = 316 \text{ кал/м}^2.$$

Формулу

$$w = 200 + 1200 \sqrt{v},$$

обычно применяемую в расчетной практике при вычислении коэффициента теплопередачи жидкой пленки при скорости ее, меньшей 0,1 м/сек., в данном случае также применять не следует, так как:

а) формула составлена на основе учета одного лишь фактора v и при его минимальных значениях неизбежно будет давать слишком недостаточные значения коэффициента;

б) при наличии высокой температуры стенки, как в нашем случае, фактор температуры будет определяющим (конвекционные токи).

В силу этого следует применить формулу для случая естественной конвекции, пренебрегая фактором искусственной скорости (по вышеприведенному ориентировочному подсчету $w = 0,0047$ м/сек.)

$$h_c = 245 \sqrt[4]{J(t_{ст.} - t_{ж.})},$$

где $t_{ж.}$ — средняя t -ра воды.

Для определения $t_{ж.}$ рассчитываем начальную температуру воды в нашей зоне.

По данным теплового баланса определяем количество тепла, которое необходимо отвести в зоне охлаждения газов, считая, что выделения реакционного тепла в этой зоне происходить не будет:

$$Q_1 = 1127,5(500 - 125) = 423\,000 \text{ кал.}$$

Тогда

$$39,1 \cdot 1000(4 - t_x) = 423\,000,$$

$$t_x = 40 - \frac{423\,000}{39,1 \cdot 1000} = 29,3^\circ.$$

Таким образом

$$t_{ж.} = \frac{40 + 29,2}{2} = 34,6^\circ.$$

Для воды при $34,6^\circ$ по графику *Рейвенскрофта* относительная вязкость будет:

$$\eta = 0,75.$$

Тогда J — обратный коэффициент вязкости:

$$J = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{0,75} = 1,33$$

Примем $t_{ст.}$ — температуру стенки рассчитываемой зоны.

$$t_{ст.} = 88^\circ.$$

Имеем тогда:

$$h_r = 245 \sqrt{1,33 (88 - 34,6)} = 1000 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

Коэффициент теплопроводности хромистой стали берется равным 0,45.

Теперь имеем все данные для расчета коэффициента теплопередачи зоны:

$$K_1 = \frac{1}{\frac{1}{3,6 \cdot 0,071} + \frac{2303}{45} \lg \frac{0,081}{0,071} + \frac{1}{1000 \cdot 0,081}} =$$

$$= \frac{1}{0,0446 + 0,00292 + 0,00121} = \frac{1}{0,0485} = 20,5 \text{ кал./м}^2/\text{час./}^\circ\text{Ц.}$$

Средняя логарифмическая разность температур:

$$\Delta t_{ср.} = \frac{(500 - 40) - (125 - 29,3)}{2,3 \lg \frac{500 - 40}{125 - 29,3}} = \frac{364}{1,52} = 239^\circ.$$

Проверяем выбранную $t_{ст.}$:

$$t_{ст.} = t_{ж.} + \frac{K (t_2 - t_{ж.})}{d_1 \cdot d_{нар.}}$$

$$t_{ст.} = 34,6 + \frac{20,5 \cdot 239}{1200 \cdot 0,081} = 34,6 + 50,5 = 85,2^\circ.$$

Задавались же $t_{ст.} = 88^\circ$; схождение достаточно, поэтому считаем

$$K_1 = 20,5.$$

Из у-ния теплопередачи длина труб первой зоны будет равна:

$$L_1 = \frac{Q}{K_1 \pi z \Delta t_{ср.}} = \frac{423\,000}{20,5 \cdot 3,14 \cdot 239} = 27,5 \text{ м,}$$

что дает:

$$F_{нар.} = \pi \cdot d_{нар.} \cdot 27,5 = 7,0 \text{ м}^2.$$

Переходя к зоне конденсации, мы в ней имеем процессы: конденсации водяных паров, реакции окисления и поглощения NO_2 .

На основании грубого подсчета, что для наших целей вполне достаточно, принять, что в этой зоне выделится $1/3$ реакционного тепла, что составит:

$$1/3 \cdot (135\,500 + 85\,000) = 73\,500 \text{ кал.}$$

Тепло конденсации, как установлено выше, 194 000 кал.

Всего нужно отвести тепла в пределах зоны:

$$194\,000 + 73\,500 = 267\,500 \text{ кал./час.}$$

Температура газа на протяжении зоны будет постоянна и равна температуре конденсации, т. е. 125° .

Конечная температура воды $29,3$.

Начальную температуру определяем расчетом:

$$t_x = 29,3 - \frac{267\,500}{39,1 \cdot 1000} = 22,3^\circ.$$

500°	40°
125°	$29,3^\circ$
125°	$22,3^\circ$
30°	16°

Коэффициент теплопередачи пленки конденсирующегося пара берем на основании экспериментальных данных:

Инертных газов в паре в %	Коэффициент теплопередачи
00	1,0.10 000 кал.
20	0,8.10 000 кал.
50	0,35.10 000 кал.
70	0,15.10 000 кал.

В нашем газе содержится пара $14,6\%$, т. е. инертных газов— $85,4\%$.

Распространяем величину депрессии в отклонении пропорциональности между $\%$ инертных газов и поправочным коэффициентом о пределах $50-70\%$ на $70-90\%$ инертных газов в паре. Тогда для 90% инертного газа в паре поправочный коэффициент будет определен на основании следующих соображений:

Депрессия для газа:

$$\text{при содержании } 50\% \text{ инертных газов } \frac{0,50}{0,35} = 1,4$$

$$70\% \quad " \quad " \quad \frac{0,30}{0,15} = 2$$

$$90\% \quad " \quad " \quad 2 + 2 - 1,4 = 2,6$$

Для $85,4\%$ поправочный коэффициент будет:

$$\frac{14,6}{2,6} \cdot 0,056.$$

Таким образом,

$$h = 10\,000 \cdot 0,06 \text{ кал.}$$

Приведенные выше значения h даны для вертикальных стенок где скорость конденсата больше; поэтому вводим поправку в $0,8$.

$$h_1 = 560 \cdot 0,8; \quad h_1 = 448 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

Коэффициент теплопередачи пленки воды:

$$h_2 = 245 \sqrt[3]{J(t_{\text{ст.}} - t_x)}$$

$$t_x = \frac{29,3 + 22,3}{2} = 25,8^\circ.$$

Примем температуру стенки равной 57° .

Для воды, имеющей $t_{\text{ру}} 29,3^\circ$, по *Рейвенскрофту*:

$$\alpha_1 = 245 \sqrt[3]{1/0,9 (57 - 25,8)} = 800 \text{ кал./м}^2\text{/час.}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{448 \cdot 0,071} + 0,00292 + \frac{1}{800 \cdot 0,081}} =$$

$$= \frac{1}{0,0312 + 0,00292 + 0,0155} = 20,2.$$

При постоянной $t_{\text{ре}}$ одного из компонентов, по *Гаусбранду*:

$$\Delta t_{\text{ср.}} = \frac{29,3 - 22,3}{2,3 \lg \frac{125 - 22,3}{125 - 29,3}} = 100^\circ.$$

Проверяем правильность выбора температуры стенки:

$$t_{\text{ст.}} = 26,9 - \frac{20 \cdot 2 \cdot 10}{735 \cdot 0,081} = 60^\circ.$$

Задавались же мы температурой стенки $t_{\text{ст.}} = 57^\circ$.

Тогда:

$$K = 20,2.$$

Длина труб зоны конденсации:

$$L = \frac{267000}{20,2 \cdot 3,14 \cdot 100} = 42 \text{ м.}$$

или

$$F_{\text{нар.}} = 42 \cdot \pi \cdot 0,081 = 10,7 \text{ м}^2.$$

В зоне охлаждения конденсата имеют место охлаждение газа и конденсата от 125 до 30° и выделение тепла по рассматриваемым выше реакциям.

Подлежащее отводу тепло находим по разности:

$$Q_3 = 939560 - 423000 - 267500 = 241060 \text{ кал.}$$

Температуры входа воды рассчитана выше.

При скорости газа в этой зоне 10 м/сек. (на выходе) газ и частицы захватываемого им конденсата находятся в состоянии сильного турбулентного движения, благодаря чему происходит энергичный теплообмен между газом и конденсатом. Определяющим моментом внутри трубы будет сопротивление пленки конденсата (пленки газа не будет).

Для расчета применяется эмпирическая формула для случая двух жидких пленок (жидкости подвижны):

$$K = \frac{200}{\frac{1}{1+6\sqrt{w_1}} + \frac{1}{1+6\sqrt{w_2}}} \quad (\text{Гаусбранд}).$$

Скорость охлаждающей воды

$$w_1 = 0,0047 \text{ м/сек.}$$

Скорость конденсата w_2 определяется нижеприводимым расчетом.

Объемная скорость в секции:

$$v = \frac{22.2 \cdot 18}{3 \cdot 1000 : 3600} = 0,000033 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

и линейная:

$$w = \frac{4 \cdot 0,000033}{3,14 (0,071)^2} = 0,0022 \text{ м/сек.}$$

$$K_s = \frac{200}{\frac{1}{1+6\sqrt{0,0047}} + \frac{1}{1+6\sqrt{0,0022}}} = \frac{200}{\frac{1}{1,414} + \frac{1}{1,16}} = \frac{200}{0,71+0,85} = 128 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

Вышеприведенная формула включает поправку на влияние загрязнений, образование корки и пр. В нашем случае роль этих факторов минимальна. Величина K_s взята нами с „запасом“.

Тогда

$$\Delta t_{\text{ср.}} = \frac{(125 - 22,3) - (30 - 16)}{2,3 \lg \frac{125 - 22,3}{30 - 16}} = \frac{88,7}{2,303 \cdot 0,867} = 44,5.$$

Из ур-ния теплопередачи:

$$F_s = \frac{241160}{128 \cdot 44,5} = 42,4 \text{ м}^2.$$

Тогда

$$L = \frac{42,4}{3,14 \cdot 0,081} = 166 \text{ м.}$$

Остается еще сравнить насколько полученные теоретическим расчетом данные отвечают практическим.

Фаузер в докладе, прочитанном на 2-й международной Азотной конференции приводил следующие действительные значения коэффициентов теплопередачи K для холодильников конденсаторов нитрозных газов. Эти величины K взяты как средние многочисленных наблюдений при работе при различных давлениях:

Давление в абс. атм.	1	2	3	4	5	6
K в кал./м ² /час.	39	70	99	120	145	170

Для сравнения нам придется вывести среднее значение K для нашего холодильника. Его, очевидно, получим, как частное от деления суммы произведений на общую длину труб, т. е.

$$K_{\text{ср.}} = \frac{K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2 + K_s \alpha_s}{L}$$

где

$$K_1 = \frac{20,5}{0,081} = 253 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

$$K_2 = \frac{20,2}{0,081} = 249 \text{ кал./м}^2/\text{час.},$$

$$K_s = 128 \text{ кал./м}^2/\text{час.},$$

т. е.

$$K_{\text{ср.}} = \frac{253 \cdot 27,5 + 249 \cdot 42 + 128 \cdot 166}{27,5 + 42 + 166} = \frac{38600}{235,5} = 164 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

Сравнивая значение нашего $K_{\text{ср.}}$ с действительным, при одинаковых давлениях в абсолютных атмосферах, имеем по *Фаузеру* почти полное сходжение.

Таким образом, вычисленная поверхность соответствует реально-необходимой. Полученные данные объединяем в следующую таблицу:

	K	K кал./м ² /час.	Длина труб в м	Поверхн. в м ²
1. Зона охлаждения газа	20,5	253	27,5	7,0
2. Зона конденсации	20,2	249	42	10,7
3. Зона охлаждения конденсата в целом	10,5	128	166	42,4
С учетом резерва 15%	13,2	164	235,5	60,7
			270	69,0

Принимая 15% резерва на случай повышения интенсификации процесса, возможного изменения температур, связанного с увеличением температуры контактирования, возможных колебаний в производительности и пр. получается окончательно:

$$L = 235,5 \cdot 1,15 = 270 \text{ м,}$$

$$F_{\text{нар.}} = 60,7 \cdot 1,15 = 69 \text{ м}^2.$$

При 3-х секциях и длине звена 5 м число звеньев секции равно:

$$\frac{270}{3 \cdot 5} = 18.$$

Теперь необходимо перейти к расчету абсорбционной установки, и прежде всего остановиться на выборе той или иной поглотительной системы.

Производство азотной кислоты под давлением имеет в своем распоряжении следующие конструктивно-оформленные методы поглощения окислов азота.

1. Абсорбция под давлением по методу *Фаузера* имеет целый ряд достоинств: простота установки, минимум насосов для циркуляции оросительной жидкости, непосредственное охлаждение стенок абсорберов и в связи со всем этим значительное уменьшение аппаратуры, капиталовложений и др. Все же от этого способа приходится отказаться, поскольку абсорбционная система рассчитана на работу под небольшим давлением до 3 атм., что связано все же со сравнительно большим реакционным объемом, а тем самым и большими расходами на абсорбционные аппараты, чем при более высоких давлениях, которые были положены в основу выбранной системы *Дюпона*.

Это видно особенно наглядно из анализа эмпирической фор-

мулы Фаузера, выражающей зависимость стоимости абсорбционной системы на 1 т HNO_3 от применяемого давления p :

$$C = \frac{157}{p^2},$$

что при 3 и 7 атм. дает следующие коэффициенты стоимости:

$$C_3 = 31,5 \text{ и } C_7 = 8,4$$

т. е. при работе в 7 атм. имеем уменьшение стоимости абсорбционной установки более чем в 3,5 раза по сравнению с 3 атм.

Применить же систему Фаузера для более высоких давлений не представляется возможным, поскольку даже при 3 атм. в ее работе имеется ряд отрицательных моментов: аварии абсорберов за счет вибрации стенок, обусловленной колебаниями жидкости при барботаже, значительные колебания уровня кислоты и пр.

2. Не касаясь совершенно целого ряда других методов, не нашедших еще осуществления в заводской практике (напр., *Маллревского* и пр.), а тем более многочисленных патентных предложений, в данном случае следует выбрать остановить на абсорбции по системе *Дюпон*, освоенной у нас в СССР и доказавшей на практике наших заводов свою полную целесообразность.

Выбираем обычную барботажную колонну тарельчатого типа из хромистой стали.

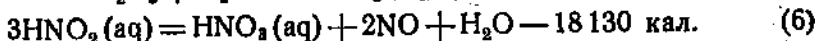
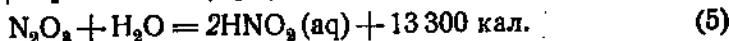
Для расчета прежде всего остановимся на основных процессах и реакциях протекающих в колонне.

Процесс образования HNO_3 в колонне сводится в конечном счете к последовательному чередованию по тарелкам реакций окисления окислов азота при прохождении газа через свободное от кислоты пространство и к поглощению высших окислов при барботировании через жидкую фазу.

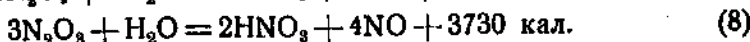
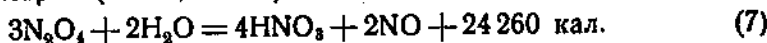
Процесс окисления мы можем свести к следующим реакциям:



Процесс поглощения:



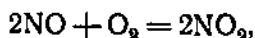
Или суммарно (6 и 4, 6 и 5):



Все эти реакции после ряда проведенных экспериментально-исследовательских работ в настоящее время изучены с полнотой

во всяком случае достаточной для того, чтобы базироваться при расчете технологического процесса абсорбции на имеющихся физико-химических данных.

Основная реакция окисления:



как установил *Боденштейн*, тримолекулярная.

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = K_1 \cdot (\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2) - K_2 \cdot (\text{NO}_2)^2.$$

При обычных температурах в колонне 25—40° окисление NO безусловно может считаться практически необратимой реакцией (согласно значениям констант изохоры реакции NO_2 может считаться практически не диссоциирующей в пределах до 200°), в силу чего для расчета скорости реакции в абсорбционной системе пользуется ур-нием:

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = K_1 (\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2) \quad (9)$$

Обозначая начальный состав газа в долях единицы:

$$\text{NO} = 2m \text{ и } \text{O}_2 = n,$$

получим состав газа после окисления (при степени окисления x), перечисленный на парциальные давления компонентов:

$$\text{NO} = 2m \cdot P,$$

$$\text{NO}_2 = 2 \cdot m \cdot (1 - x) P,$$

$$\text{O}_2 = (n - mx) P.$$

Тогда с заменой концентраций компонентов на парциальные давления, интегральная форма уравнения будет:

$$P^2 K_p t = \frac{2,303}{(n-m)^2} \left[\frac{x(n-m)}{2,303 \cdot m(1-x)} + \lg \frac{1-x}{1-\frac{mx}{n}} \right] \quad (10)$$

Для определения K (концентрации в атм., время в секундах) пользуемся данными *Боденштейна* для значения константы (для концентраций в эквивалентах на литр и времени в минутах), перечисляем по уравнению для зависимости константы K_p и K_c .

$$K_p = \frac{K_c}{2 \cdot 60 \cdot R^2 \cdot T^2}$$

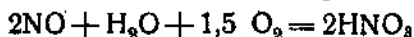
Тогда для значения K_p (концентрация в атм., время в секундах) получаем:

°C	K_p *
0	2.34,83
30	2.22,76
60	2.14,96
90	2. 6,68

* Удвоение вследствие того, что $m = \frac{1}{2} \text{NO}$.

Уравнение (10) для расчета степени окисления по циклам при последовательном прохождении газом тарелок неудобно, поскольку содержит две меняющих свое значение в зависимости от цикла величины m и n .

Согласно суммарному уравнению образования HNO_3 , зависимость между этими величинами может быть выражена в общем виде:



$$n = 1,5m + C,$$

где C — постоянная величина — избыток O_2 по сравнению с необходимым количеством по реакции.

Подставляя значение n в уравнение (10), имеем:

$$P^2 K_p t = \frac{2,303}{(0,5m + C)^2} \left[\frac{x(0,5m + C)}{2,303m(1-x)} + \lg \frac{1-x}{1 - \frac{mx}{1,5m + C}} \right] \quad (11)$$

Уравнение в этой окончательной форме может служить для расчета степени окисления по циклам.

При расчете степени окисления по тарелкам, решение каждый раз этого уравнения вызывает большую затрату времени, поскольку уравнение достаточно громоздко.

Поскольку условия режима в колонне практически можно считать постоянными (давление газа крайне незначительно падает от тарелки к тарелке) температуру (практически тоже можно считать постоянной, так как тепло реакции отводится в газовых и кислотных холодильниках, при переходе из секции в секцию), реакционные объемы окисления, т. е. пространства над кислотой в тарелках из конструктивных соображений также одинаковы. Можно построить постоянный график зависимости x от начальной концентрации NO в газе (m).

Для этого решением уравнения (11) определяем значения x при любых значениях m (напр. при $2m = 0,08$; $2m = 0,06$; $2m = 0,04$; $2m = 0,02$; $2m = 0,01$; $2m = 0,005$).

Значение C находим из данных начального состава газа, поступающего в абсорбцию с учетом добавочного воздуха, вводимого в низ колонный, ранее нами уже рассчитанного.

Начальный состав газа колонны:

Компоненты	Моли	Доли единицы	кг
$\text{NO} \dots$	6,56	0,049	196
$\text{NO}_2 \dots$	2,2	0,0165	100
$\text{O}_2 \dots$	7,64	0,057	244
$\text{N}_2 \dots$	116,88	0,875	3270
$\text{H}_2\text{O} \dots$	0,4	0,003	7,2
Всего . . .	133,68	1,000	3817,2

Из уравнения:

$$n = 1,5m + C$$

имеем:

$$C = 0,057 - 1,5 \frac{0,049}{2} = 0,02.$$

Таким образом, предварительный наш расчет в начале проекта о необходимости введения 3,02 моля добавочного кислорода, чтобы избыток его над теоретически необходимым был равен 2%, верен.

Температуру на всем протяжении колонны примем равной 30°, для которой:

$$K_p = 2 \cdot 22,76 = 45,52 \text{ и } P = 7 \text{ атм.}$$

Выбор оптимального времени пребывания газа в окислительной зоне над тарелкой обуславливается двумя факторами:

- а) получением достаточной степени окисления,
- б) соответствии габаритов колонны конструктивным требованиям.

Первый фактор связан с вопросом производительности колонны, второй — с ее стоимостью, так как в конечном счете окислительный объем в колонне является преобладающим. Учитывая, кстати, и то обстоятельство, что необходимость достаточного окислительного объема является главной причиной колоссальных размеров абсорбционных башен (в связи с этим и больших капиталовложений) при работе под атмосферным давлением (недооценка же этого вопроса со стороны отдельных конструкторов неизбежно давала печальные последствия), станет ясной важность соответствующего выбора величины времени пребывания.

Тем не менее при работе под давлением порядка 7 атм. практика показала, что применяемые в поглотительной колонне *Дюпона* объемы, не выходящие из рамок конструктивных требований, достаточны для нормальной работы колонны.

Исследовательская станция фирмы *Дюпон*, изучая специально вопрос увеличения эффективности колонны в зависимости от увеличения ее реакционных объемов, пришла к выводу, что заметного увеличения производительности не получалось даже при доведении реакционного объема до двойного по сравнению с конструктивными требованиями, как это видно из следующих данных.

Высота колонны	Окислительное пространство над тарелкой	Относительная производительность
36 фт.	9,13 дюйм.	1
51 фт.	18,25 дюйм.	1,07

Таким образом выбор величины времени пребывания инертных газов предопределяется конструктивными особенностями колонны, диаметр поперечного сечения которой примем равным 2 м.

Высоту окислительного пространства над тарелкой:

$$h = 0,32 \text{ м.}$$

Тогда окислительное пространство:

$$v = 0,32 \cdot 3,14 \cdot 2^2 = 1 \text{ м}^3.$$

Через колонну проходит газа в час:

на выхлопе 120 молей (см. табл.)
при входе 133,68 молей

Средняя объемная скорость газа в колонне:

$$v = \frac{\frac{120 + 133,6^3}{2} \cdot 22,4 \cdot 303}{3600 \cdot 7 \cdot 273} = 0,125 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

и линейная скорость:

$$w = \frac{4 \cdot 0,125}{3,14 \cdot 22} = 0,04 \text{ м/сек.}$$

Время пребывания газа в окислительном пространстве:

$$t = \frac{0,32}{0,04} = 8 \text{ сек.}$$

Для построения постоянного графика зависимости степени окисления от содержания NO в газе, необходимо графически решить уравнение (11).

При $m = 0,05$

$$\begin{aligned} & 7^3 \cdot 2 \cdot 22,76 \cdot 8 = \\ & = \frac{2,3}{(10,5 \cdot 0,05 + 0,02)^2} \cdot \left[\frac{x(0,5 \cdot 0,05 + 0,02)}{2,3 \cdot 0,05(1-x)} + \lg \frac{1-x}{1 - \frac{0,05 \cdot x}{1,5 \cdot 0,05 + 0,2}} \right] = \\ & = \frac{0,391x}{1-x} + \lg \frac{1-x}{1-0,526x} = 15,60. \end{aligned}$$

Пусть

$$\psi = \frac{0,391x}{1-x} + \lg \frac{1-x}{1-0,526x}.$$

По кривой функции ψ находим точку, ордината которой $= 15,60$. Тогда абсцисса этой точки $x = 0,99$ и будет искомым корнем этого уравнения.

Аналогично этому найдем ряд значений x для различных m .

Сводка найденных значений x

$m = 0,05$	0,04	0,03	0,02	0,01	0,005	0,0025	0,00125
$x = 0,99$	0,980	0,950	0,925	0,83	0,690	0,05	0,26

Нанося эти значения на координаты получаем кривую зависимости степени окисления от содержания NO в газе, показанную на рис. 161.

Реакционный объем для предварительного окисления поступающего в абсорбционную колонну газа вычисляется, исходя из того, что в иаличном составе газа содержится 4,9% NO. Подавать газ с таким количеством окиси на поглощение в продукционную тарелку крайне нежелательно.

Практика азотнокислотных заводов под атмосферным давлением отмечает ряд фактов сдвига процесса образования наиболее концентрированной кислоты, к середине системы за счет раскисляющего действия NO.

Исследования проф. Сапожникова, а также Welley со всей очевидностью показали восстанавливающее действие окиси азота, при чем установили, что эффективность восстановления растет с концентрацией кислоты.

Кроме того, с повышением концентрации повышается также и растворимость NO в кислоте; отсюда неизбежно загрязнение продукта и потери окислов.

В силу этого необходимо, чтобы газ предварительно прошел через достаточное по своей величине окислительное пространство с одновременным вводом в него рассчитанного количества добавочного воздуха.

Примем степень окисления в этом пространстве равным 0,97.

Исходя из этого, по уравнению (11) рассчитывается необходимый реакционный объем.

Подстановка в уравнение дает:

$$\sqrt{7^2 \cdot 2 \cdot 22,76 \cdot t} = \\ = \frac{2,303}{(0,5 - 0,0245 + 0,02)^2} \left[\frac{(0,5 - 0,0245 + 0,02) \cdot 0,97}{2,303 - 0,0245 - 0,03} + \lg \frac{0,03}{1 - \frac{0,0245 \cdot 0,97}{1,5 - 0,0245 + 0,02}} \right] = \\ = 48 \cdot 22,76 \cdot t = 2210 \left(18,4 + \lg \frac{0,03}{0,58} \right);$$

$$t = \frac{2210 - 17,12}{49 \cdot 22,76} = 17 \text{ сек.}$$

При рассчитанной объемной скорости газа 0,125 м³ реакционный объем составит:

$$0,125 \cdot 17 = 2,12 \text{ м}^3.$$

Высота башни:

$$\frac{2,12 \cdot 4}{3,14 \cdot 2^2} = 0,68 \text{ м.}$$

Рассчитанный объем дается в низ колонны, под продукционной тарелкой. Величина этого объема учитывается при конструктивном оформлении башни.

При степени окисления 0,97 состав газа, поступающий на поглощение в 1-ю тарелку, будет:

Компоненты	Моли	В долях единицы
NO . . .	0,21	0,0016
NO ₂ . . .	8,55	0,0655
O ₂ . . .	4,465	0,0343
N ₂ . . .	116,88	0,8956
H ₂ O . . .	0,4	0,0030
Всего . . .	130,505	1,0000

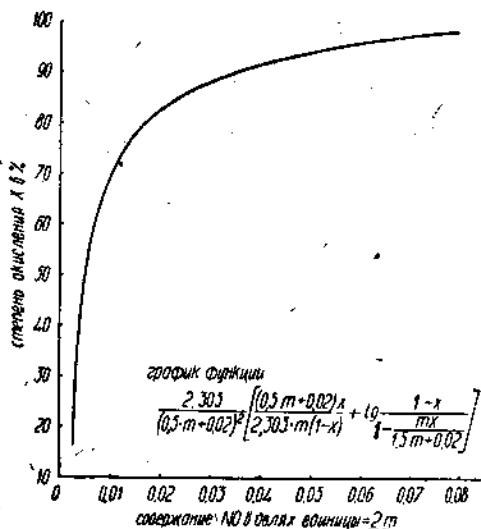
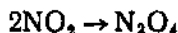


Рис. 161.

Для расчета степени полимеризации двуокиси необходимо принять во внимание, что скорость реакции



по измерениям *Костеля* порядка $5 \cdot 10^{-5}$ сек., т. е. практически равновесие устанавливается мгновенно.

Зависимость константы равновесия от температуры характеризуется по *Боденштейну* уравнением изохоры:

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00483 T - 7,144 T^2 + 3,062.$$

Новейшие исследования *Верхока* и *Даниельса* установили изменение K_p с давлением вследствие отклонения от законов идеальных газов. С увеличением давления полимеризация увеличивается в большей, чем это следует по законам идеальных газов, степени.

Для температур в 25 и 35° получены следующие экспериментальные уравнения для K_p :

$$K_p = 0,1435 - 0,7588 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} \text{ при } 25^\circ \text{ Ц.}$$

$$K_p = 0,3183 - 1,591 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} \text{ при } 35^\circ \text{ Ц.}$$

Отсюда для 30° интерполяционное уравнение для K_p будет:

$$K_p = 0,2254 - 1,1249 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4},$$

где $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ частное от деления веса NO_2 и N_2O_4 на произведение из молекулярного веса N_2O_4 (92) на объем газа.

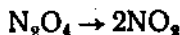
В нашем случае:

$$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{8,55 \cdot 46 \cdot 7 \cdot 273}{22,4 \cdot 92 \cdot 130,5 \cdot 303} = 0,09,$$

т. е.

$$K_p = 0,2254 - 1,1240 \cdot 0,09 = 0,2254 - 0,0105 = 0,215.$$

Пусть x степень диссоциации N_2O_4 по уравнению:



и пусть доля N_2O_4 в исходной смеси равна единице. Тогда в равновесии будут:

$$\text{NO}_2 \dots 2x \text{ долей}$$

$$\text{N}_2\text{O}_4 \dots 1 - x \text{ долей}$$

$$\text{Всего} \dots 1 + x \text{ долей}$$

Парциальные давления компонентов:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2Px}{1+x} \text{ и } p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{P(-x)}{1+x},$$

откуда:

$$K_p = \frac{4P x^2}{2 - x^2}$$

откуда:

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

где P — давление смеси NO_2 и N_2O_4 , равное $7 \cdot 0,0655 = 0,46$ атм.

Степень полимеризации:

$$y = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4P}{K_p}}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,46}{0,215}}} = 0,68.$$

Таким образом, в выходящем из окислительного пространства газе будет содержаться:

$$\text{NO}_2 = 8,55 \cdot 0,32 = 2,74 \text{ моля}$$

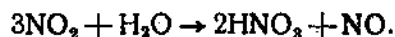
$$\text{N}_2\text{O}_4 = 8,55 \cdot 0,68 = 5,81$$

Это составит относительное сокращение объема в газе:

$$\frac{5,81 \cdot 100}{2 \cdot 130,505} \cong 2\%.$$

В дальнейшем в наших расчетах этой незначительной величиной сокращения объема газа можно пренебречь; так как по мере поглощения с прохождением газа по тарелкам это уменьшение объема будет ещё более незначительным, то и в расчетах, в целях упрощения, сумму NO_2 и N_2O_4 считаем на NO_2 .

Основываясь на этом, расчет поглощения окислов жидкой фазой ведем по суммарному уравнению поглощения:



Расчетным уравнением для процесса будет уравнение, которым мы уже пользовались при расчете конденсации:

$$K_1 = \frac{u + \frac{1}{3} w z}{P^2 \cdot w^2 (1 - z)^2},$$

где K_1 — частная константа, равная $\frac{P_{\text{NO}}}{P^2_{\text{NO}_2}}$, u — содержание NO в долях моля, w — содержание NO_2 в долях моля, z — степень поглощения NO_2 .

Значение K_1 для 30° можно получить (интерполированием) из экспериментальных данных *Бёрдика* и *Фрида*.

В основном задача расчета сводится к определению необходимого числа циклов поглощения и концентрации образующейся после каждого поглощения кислоты.

Этим целям вышеприведенное уравнение отвечать целиком не может, поскольку оно количественно характеризует равновесное состояние жидкой и газообразной фаз. Действительный же ход

процесса, как известно, отклоняется от кривой равновесия, и величина этого отклонения и характеризует „движущую силу“ процесса.

Рассчитанное таким образом по равновесному уравнению число тарелок может характеризовать лишь минимальное их значение.

Теоретический подсчет степени достижения равновесия представляется сложной и не разрешенной пока задачей.

До настоящего времени только экспериментальным путем удается определить поправочный коэффициент к значениям, найденным теоретическим расчетом, и, пользуясь им, вести расчет для условий, соответствующих условиям определения коэффициента.

Став на обычный для проектной практики путь, мы будем лишены возможности получить расчетом данные для концентрации кислоты на каждой из тарелок, при чем так или иначе будет внесен в расчет элемент гадательности в силу довольно широких пределов колебаний коэффициента и „субъективных“ особенностей для каждого отдельного случая.

Новейшие литературные данные позволяют все же с достаточной для практических целей точностью справиться с этой задачей.

В основу расчета следует взять работы *Люиса* и *Витмена*, а также ценные данные исследовательской станции *Дюпон*.

Люис и *Витмен* предложили метод сравнения измеряемого в действительности поглощения с теоретическим или найденным по равновесию. Они нашли, что для колонны барботажного типа, поглощающей CO_2 в углекислых растворах, при постоянных температуре и скорости газа существует некоторая постоянная величина — коэффициент скорости реакции. Эта величина выражает соотношение между поглощенными в час эквивалентами и разницей концентраций (между средней концентрацией, которая была бы в равновесии с газом, и той, которая в действительности существует в жидкости).

Коэффициент этот меняется вместе с корнем квадратным скорости газа.

В большой по своему объему и содержанию экспериментальной работе исследовательская станция *Дюпон* применила этот метод к работе абсорбционных колонн для окислов азота.

Разработка полусотни данных пусков колонны при различных условиях (производительности, давления и пр.) целиком доказала правильность этого метода.

Как результат этих работ, можем отметить;

а) схождение вычисленных по этому методу концентраций кислоты на тарелках с действительными;

б) что разница между рассчитанным по этому методу числом тарелок и действительно необходимым не превышала единицы.

Результаты для целей настоящего расчета вполне достаточны. В согласии с этим методом меру поглощения на тарелке будем характеризовать разностью между начальным и конечным парциальным давлением всех окислов:

$$R = P_1 - P_2$$

Поглощение пропорционально разнице между действительным средним парциальным давлением и парциальным давлением при равновесии, т. е.

$$R = P_1 - P_2 = C \cdot \left(\frac{P_1 + P_2}{2} - P \right), \quad (12)$$

где P_1 — начальное парциальное давление всех окислов, P_2 — конечное парциальное давление всех окислов, P — парциальное давление всех окислов в равновесии, R — уменьшение парциального давления окислов, C — коэффициент пропорциональности.

Уравнение (12) в вышеприведенном виде для нас неудобно, так как в него входит неизвестная нам величина P_2 .

Из уравнения имеем:

$$P_2 = \frac{P_1(2 - C) + 2 \cdot C \cdot P}{2 + C}.$$

Тогда поглощение будет равно:

$$\begin{aligned} R &= \left[\frac{P_1 + \frac{P_1(2 - C) + 2CP}{2 + C}}{2} - P \right] C = \\ &= \frac{C[C \cdot P_1 + 2P_1 + 2P_1 - C \cdot P_1 + 2P \cdot C - 2 \cdot P \cdot C - 4P]}{2(C + 2)} = \frac{C}{2(C + 2)} (4P_1 - 4P) \end{aligned}$$

или

$$R = \frac{C}{1 + \frac{C}{2}} (P_1 - P) \quad (13)$$

Это уравнение дает зависимость между поглощением и парциальными давлениями окислов (начальным и при равновесии) в факторе пропорциональности уравнения (12), т. е. как раз то, что требовалось для расчета.

Значения коэффициента C не постоянны; они меняются в зависимости от концентрации кислоты.

Изменения коэффициента C подчиняется закону прямой (многочисленная проверка не дала сколько-нибудь заметного отклонения от прямолинейной зависимости).

Таким образом, имея два каких-либо значения C , вычисляют зависимость для C при любых концентрациях.

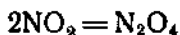
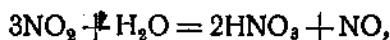
Для нашего расчета пользуемся любыми из двух значений C , приведенными в указанных работах Дюпона применительно к условиям работы колонны.

На основе этих двух значений строим график зависимости C от концентрации кислоты, показанный на рис. 162.

Поскольку расчет равновесия сводится к нахождению парциального давления P окислов в равновесии — в целях быстроты подсчетов — следует несколько видоизменить форму приведенного ранее расчетного уравнения равновесия.

Пусть в начальном составе газа: a — парциальное давление NO в атм., b — парциальное давление NO_2 в атм., c — парциальное давление N_2O_4 в атм. и пусть парциальное давление NO_2 на выходе будет x атм.

Тогда согласно уравнениям:



и их константам:

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3} \text{ и } K_2 = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{1}{K_2'},$$

будем иметь парциальные давления на выходе для NO — $K_1 x^3$, для NO_2 — x , для N_2O_4 — $K_2' x^2$.

Из уравнения получаем количество образующейся NO , равное $1/8$ участвовавшей в реакции NO_2 :

$$3(K_1 x^3 - a) = b + + 2c - (x + 2K_2' x^2),$$

или

$$3K_1 x^3 + 2K_2' x^2 + + x - (3a + b + 2c) = 0.$$

Значения K_1 берем по Бегдику и Фриду, а K_2' по Даниэльсу и Верхоу.

Для расчета 1-го цикла абсорбции примем, что состав газа, вступающего в соприкосновение с кислотой, будет следующий:

Компоненты	NO	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$	O_2	N_2	H_2O	Всего
Моли	0,21	8,55	4,435	116,88	0,4	133,505
Моляр. доли	0,0017	0,055	0,343	0,8955	0,003	1,00
Парц. давления в атм.	0,0112	0,469	0,24	—	—	7

Для 35°:

$$K_1 = 12,8 \text{ и } K_2' = \frac{1}{0,298} = 3,37.$$

Подставляя значения K_1 и K_2' в уравнение, имеем:

$$3 \cdot 12,8 x^3 + 2 \cdot 3,37 x^2 + x - (3 \cdot 0,0112 + 0,469) = 0;$$

$$38,4 x^3 + 6,74 x^2 + x - 0,5026 = 0.$$

Применяя правило Гарнера, находим:

$$x = 0,163.$$

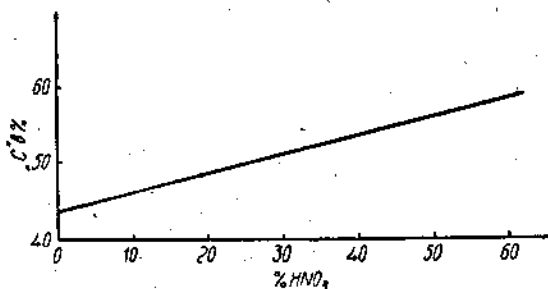


Рис. 162.

Тогда парциальное давление окислов при равновесии:

$$P = K_1 x^2 + K_2' x^2 + x = 12,8 (0,163)^2 + 3,37 (0,163)^2 + 0,163 = 0,3973 \text{ атм.}$$

Действительное поглощение:

$$P_1 = 0,0112 + 0,469 = 0,4802 \text{ атм.}$$

На 1-й тарелке газ входит в соприкосновение с 60%-ной HNO_3 .
По графику (рис. 162):

$$C = 0,58,$$

т. е.

$$R = \frac{C}{1 + \frac{C}{2}} (P_1 - P) = \frac{0,58}{1,29} (0,4802 - 0,3973) = 0,0374 \text{ атм.}$$

Фракция поглощения 1-ой тарелки:

$$f_1 = \frac{0,0374}{0,469} \cdot 8,55 = 0,68 \text{ моля.}$$

Ушло NO_2 в результате реакции:

$$0,68 \cdot 3/2 = 1,02 \text{ моля.}$$

Регенерировалось NO :

$$\frac{0,68}{2} = 0,34 \text{ моля.}$$

Содержится NO в газе после поглощения:

$$\frac{0,21 + 0,34}{130,5 - 0,68} = 0,0042 \text{ молей.}$$

По графику (рис. 161) этому содержанию соответствует степень окисления, равная 0,4.

Таким образом окисляется NO :

$$0,55 \cdot 0,4 = 0,220 \text{ моля}$$

и, следовательно, уходит O_2 :

$$\frac{0,220}{2} = 0,110 \text{ моля.}$$

Состав газа, поступающего на 2-ю тарелку:

Компоненты	NO	$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	O_2	N_2	H_2O	Всего
Моля	0,330	7,750	4,355	116,88	0,4	129,715
Моляр. доли . .	0,00235	0,0598	—	—	—	—
Парц. давления.	0,0180	0,418	—	—	—	—

Для расчета 2-го цикла абсорбции примем во внимание

$$K_2' = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{0,302} = 3,32.$$

Для определения K_1 необходимо определить концентрацию кислоты на 2-ой тарелке.

Общее количество образующейся в колонне 100%-ной HNO_3 кислоты (включая конденсат):

$$14,2 - 0,98 = 13,9 \text{ молей.}$$

Содержится воды в 60%-ной HNO_3 :

$$\frac{13,9 \cdot 63 \cdot 40}{60} = 574 \text{ кг.}$$

Так как образовалось HNO_3 в первом цикле 0,68 молей, то в остальных циклах должно получиться:

$$13,9 - 0,68 = 13,22 \text{ моля } \text{HNO}_3.$$

Крепость кислоты на 2-й тарелке:

$$\frac{13,22 \cdot 63 \cdot 100}{13,22 \cdot 63 + 574} = 58,8\%.$$

Для кислоты данной крепости по *Бердику* и *Фриду*:

$$\lg K_1 = 1,275; K_1^* = 18,8; K_2' = 3,32.$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 18,8 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,32 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0180 + 0,418) = 0;$$

$$56,4 \cdot x^3 + 6,64 x^2 + x - 0,4720 = 0;$$

$$x = 0,148.$$

Парциальное давление окислов в равновесии:

$$P = 18,8 \cdot (0,148)^3 + 6,64 (0,148)^2 + 0,148 = 0,354 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,0180 + 0,418 = 0,4360 \text{ атм.}$$

Для 58,8%-ной HNO_3 по графику (рис. 161):

$$C = 0,58.$$

Действительное поглощение:

$$R = \frac{0,58}{1,29} (0,4360 - 0,354) = 0,036 \text{ атм.}$$

Фракция поглощения 2-й тарелки:

$$f_2 = \frac{0,036}{0,418} \cdot 7,750 = 0,668 \text{ моля.}$$

Прореагировало NO_2 в результате реакции:

$$0,668 \cdot \frac{3}{2} = 1,02 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO :

$$\frac{0,668}{2} = 0,334 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе по выходе из кислоты:

$$\frac{0,334 + 0,330}{129,715 - 0,668} = 0,00514 \text{ молей.}$$

Степень окисления согласно графику (рис. 161) равна 0,55.

Окисляется NO:

$$0,664 \cdot 0,50 = 0,332 \text{ молей.}$$

Уходит O_2 :

$$\frac{0,332}{2} = 0,1660 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 3-ю тарелку:

Компоненты	NO	$NO_2 + N_2O_4$	O_2	N_2	H_2O	Всего
Моли	0,332	7,062	4,1890	116,88	0,4	128,8630
Моляр. доли .	0,00258	0,0548	—	—	—	—
Парц. давления	0,0181	0,383	—	—	—	—

3-й цикл абсорбции вычисляем, приняв во внимание, что образуется кислота в последующих тарелках:

$$13,22 - 0,668 = 12,552 \text{ молей.}$$

Крепость кислоты на 3-й тарелке:

$$\frac{12,552 \cdot 63 \cdot 100}{12,552 \cdot 63 + 574} = 57,5\%.$$

По интерполированным данным *Бэрдика* и *Фрида*:

$$\lg K_1 = 1,443; K_1 = 27,7$$

$$K_2 = 0,304; K_2' = \frac{1}{0,304} = 3,27.$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 27,7 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,27 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0181 + 0,383) = 0$$

$$83,1 \cdot x^3 + 6,54 \cdot x^2 + x - 0,437 = 0.$$

Отсюда:

$$x = 0,134.$$

$$P = 27,7 \cdot (0,134)^3 + 6,54 \cdot (0,134)^2 + 0,134 = 0,3170 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,0181 + 0,383 = 0,401 \text{ атм.}$$

Для 57,5%-ной HNO_3 график (рис. 161) дает:

$$C = 0,577.$$

$$R = \frac{0,577}{1,288} \cdot (0,401 - 0,3170) = 0,0375 \text{ атм.}$$

Фракция 3-й тарелки:

$$f_3 = \frac{0,0375}{0,383} \cdot 7,062 = 0,691 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO_2 :

$$\frac{0,691 \cdot 3}{2} = 1,030 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$\frac{0,691}{2} = 0,346 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе после контакта с кислотой:

$$\frac{0,346 + 0,332}{123,8630 - 0,690} = 0,00528 \text{ молярных долей.}$$

Степень окисления (по графику рис. 161) NO равна 0,51.

Окисляется NO: $0,678 \cdot 0,51 = 0,346$ моля.

Уходит O₂:

$$\frac{0,346}{2} = 0,1730 \text{ моля.}$$

Состав газа, поступающего на 4-ую тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,332	6,378	4,0160	116,88	0,4	128,000
Моляр. доли .	0,00259	0,0497	—	—	—	—
Парц. давления	0,0181	0,348	—	—	—	—

4-ый цикл абсорбции рассчитываем на основании того, что должно в последующих тарелках образоваться кислоты:

$$12,552 - 0,691 = 11,861 \text{ молей.}$$

Крепость кислоты на 4-й тарелке:

$$\frac{11,861 \cdot 63 \cdot 100}{11,861 \cdot 63 + 574} = 56,1\%.$$

По данным Бердика и Фрида:

$$K_1 = 40,0.$$

$$K_2 = 0,306; K_2' = \frac{1}{0,306} = 3,26.$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 40,0 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,26 \cdot x^3 + x - (3 \cdot 0,0181 + 0,348) = 0,$$

$$120,0 \cdot x^3 + 6,52 \cdot x^3 + x - 0,402 = 0,$$

$$x = 0,118.$$

Парциальное давление:

$$P = 40,0(0,118)^3 + 6,53 \cdot (0,118)^2 + 0,118 = 0,2750,$$

$$P_1 = 0,348 + 0,0181 = 0,3661.$$

Для 56,1%-ной HNO₃:

$$C = 0,572.$$

$$R = \frac{0,572}{1 + 0,2860} (0,3661 - 0,2750) = 0,0400 \text{ атм.}$$

Фракция 4-й тарелки:

$$f_4 = \frac{0,0400}{0,348} \cdot 6,378 = 0,732 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,732 \cdot \frac{3}{2} = 1,098 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,732 \cdot \frac{1}{2} = 0,366 \text{ молей.}$$

Содержание NO в молярных долях:

$$\frac{0,366 + 0,332}{128,000 - 0,732} = 0,00548 \text{ долей.}$$

Степень окисления NO равна 0,52.

Окислилось NO:

$$0,698 \cdot 0,52 = 0,363 \text{ молей.}$$

Прореагировало O₂:

$$0,363 \cdot \frac{1}{2} = 0,181.$$

Состав газа, поступающего на 5-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,335	5,643	3,835	116,88	0,4	127,0370
Моляр. доли . . .	0,0063	0,0443	—	—	—	—
Парц. давления.	0,0184	0,0311	—	—	—	—

5-й цикл абсорбции.

Должно образоваться 100%-ной HNO₃ кислоты в последующих циклах:

$$11,861 - 0,732 = 11,129 \text{ молей.}$$

Крепость кислоты на 5-й тарелке:

$$\frac{11,129 \cdot 63 \cdot 100}{11,129 \cdot 63 + 574} = 54,5\%.$$

$$K_1 = 53; K_2' = \frac{1}{0,31} = 3,22.$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 59 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,22 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0184 + 0,0311) = 0; x = 0,104.$$

Парциальное давление:

$$P = 59 \cdot (0,104)^3 + 6,44 \cdot (0,104)^2 + 0,104 = 0,2370 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,0184 + 0,311 = 0,3290 \text{ атм.}$$

Для 54,5%-ной HNO₃:

$$C = 0,57.$$

$$R = \frac{0,57}{1,2875} (0,3294 - 0,2370) = 0,0410 \text{ атм.}$$

Фракция 5-й тарелки:

$$f_5 = \frac{0,0410}{0,311} \cdot 5,643 = 0,745 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,745 \cdot \frac{3}{2} = 1,118 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,745 \cdot \frac{1}{2} = 0,372 \text{ молей.}$$

Содержание NO после окисления в молярных долях:

$$\frac{0,372 + 0,335}{127,0870 - 0,745} = 0,00558.$$

Степень окисления равна 0,53.

Окислилось NO:

$$(0,372 + 0,335) \cdot 0,53 = 0,374 \text{ моля.}$$

Прореагировало O_2 :

$$0,374 \cdot \frac{1}{2} = 0,167 \text{ моля.}$$

Состав газа, поступающего на 6-ую тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,333	4,899	3,6780	116,88	0,4	126,190
Моляр. доли . .	0,00263	0,0388	—	—	—	—
Парц. давления.	0,0184	0,271	—	—	—	—

6-й цикл абсорбции.

Образуется кислоты в последующих циклах:

$$11,129 - 0,745 = 10,384 \text{ молей.}$$

Крепость кислоты на 6-й тарелке:

$$\frac{10,384 \cdot 63 \cdot 100}{10,384 \cdot 63 + 0,4} = 52,8\%.$$

$$K_1 = 90,0; K_2' = 3,16.$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 90,0 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,16 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0184 + 0,271) = 0; x = 0,089.$$

Парциальное давление:

$$P = 90,0 \cdot (0,089)^3 + 6,32 (0,089)^2 + 0,089 = 0,2020 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,0184 + 0,271 = 0,2894 \text{ атм.; } C = 0,57.$$

$$R = \frac{0,57}{1,2875} (0,2894 - 0,2020) = 0,0387 \text{ атм.}$$

Фракция 6-й тарелки:

$$f_6 = \frac{0,0387}{0,271} \cdot 4,899 = 0,700 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$\frac{0,700 \cdot 3}{2} = 1,050 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$\frac{0,700}{2} = 0,350 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,350 + 0,338}{126,1950 - 0,700} = 0,00544 \text{ моля.}$$

Степень окисления равна 0,52.

Окислилось NO:

$$0,683 \cdot 0,52 = 0,355 \text{ моля.}$$

Связалось O₂:

$$0,355 \cdot \frac{1}{2} = 0,177 \text{ моля.}$$

Состав газа, поступающего на 7-ую тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,328	4,204	3,501	116,88	0,4	125,313
Моляр. доли .	0,00262	0,0336	—	—	—	—
Парц. давления.	0,0184	0,235	—	—	—	—

7-ой цикл абсорбции.

Образуется кислоты в последующих циклах:

$$10,384 - 0,700 = 9,684.$$

Крепость кислоты на 7-й тарелке:

$$\frac{9,684 \cdot 63 \cdot 100}{9,684 \cdot 63 + 574} = 51,2\%.$$

$$K_1 = 132; K_2' = 3,14.$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 132 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,14 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0184 + 0,235) = 0; x = 0,0770.$$

Парциальное давление:

$$P = 132 \cdot (0,0770)^3 + 6,28 (0,0770)^2 + 0,0770 = 0,1740 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,0184 + 0,235 = 0,2534 \text{ атм.; } C = 0,565.$$

$$R = \frac{0,565}{1,2825} (0,2534 - 0,1740) = 0,035 \text{ атм.}$$

Фракция 7-й тарелки:

$$f_1 = \frac{0,035}{0,235} \cdot 4,204 = 0,626 \text{ моля.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,627 \cdot \frac{3}{2} = 0,940 \text{ моля.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,627 \cdot \frac{1}{2} = 0,314 \text{ моля.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,328 + 0,314}{125,313 - 0,627} = 0,00515 \text{ моля.}$$

Степень окисления равна 0,50.

Окислилось NO:

$$0,642 \cdot \frac{1}{2} = 0,327 \text{ моля.}$$

Прореагировало O₂:

$$0,327 \cdot \frac{3}{2} = 0,163 \text{ моля.}$$

Состав газа, поступающего на 8-ую тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,315	3,591	3,338	116,88	0,4	124,524
Моляр. доли	0,00253	0,0289	—	—	—	—
Парци. давления	0,0177	0,203	—	—	—	—

8-ой цикл абсорбции.

Крепость кислоты на 8-ой тарелке:

$$\frac{(9,684 - 0,627) \cdot 63 \cdot 100}{(9,684 - 0,627) \cdot 63 + 574} = 49,5\%$$

что отвечает крепости конденсата. Конденсат таким образом вводим на 8-ую тарелку.

Для 49,5%-ной HNO₃:

$$K_1 = 200,0; K_2' = 3,14.$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 200 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,14 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0177 + 0,203) = 0; x = 0,065.$$

Парциальное давление:

$$P = 200,0 (0,065)^3 + 6,28 \cdot (0,065)^2 + 0,065 = 0,1470 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,203 + 0,0177 = 0,2200 \text{ атм.; } C = 0,56$$

$$R = \frac{0,56}{1,28} (0,2200 - 0,1470) = 0,0319 \text{ атм.}$$

Фракция 8-ой тарелки:

$$f_8 = \frac{0,0319}{0,203} \cdot 3,591 = 0,565 \text{ молей.}$$

Всего абсорбировалось NO₂:

$$\frac{0,565 \cdot 3}{2} = 0,848.$$

Регенерировалось NO:

$$\frac{0,565}{2} = 0,282 \text{ моля.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,282 + 0,315}{124,627 - 0,565} = 0,0480 \text{ моля.}$$

Степень окисления равна 0,48.

Окислилось NO:

$$0,597 \cdot 0,48 = 0,286 \text{ моля.}$$

Прореагировало O₂:

$$\frac{0,286}{2} = 0,143 \text{ моля.}$$

Состав газа, поступающего на 9-ую тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,309	2,896	3,132	116,88	0,4	123,550
Моляр. доли	0,00250	0,0234	—	—	—	—
Парц. давления	0,0175	0,164	—	—	—	—

9-ый цикл абсорбции.

На предыдущих тарелках образовалось 5,556 моля к-ты; с конденсатом вводится согласно балансу конденсации — 5,44 моля.

Всего образовалось:

$$5,556 + 5,44 = 10,996 \text{ молей.}$$

Должно образоваться 100%-ной HNO₃:

$$13,9 - 10,996 = 2,904 \text{ молей.}$$

Согласно нашему расчету с учетом реакционной воды подается на поглощение воды:

$$574 - 5,44 \cdot 63 = 231 \text{ кг.}$$

Крепость кислоты на 9-ой тарелке:

$$\frac{2,904 \cdot 63 \cdot 100}{2,904 \cdot 63 + 231} = 44,2\%.$$

$$K_1 = 750; \quad K_2' = 3,12$$

Уравнение равновесия:

$$3 \cdot 750 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,12 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0175 + 0,164) = 0; \quad x = 0,042.$$

$$P = 750 \cdot (0,042)^3 + 6,24 \cdot (0,042)^2 + 0,042 = 0,1104 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,0164 + 0,175 = 0,1815 \text{ атм.}$$

Для 44,2%-ной HNO₃ кислоты $C = 0,545$.

$$R = \frac{0,545}{1,2725} (0,1815 - 0,110) = 0,0304 \text{ атм.}$$

Фракция 9-ой тарелки:

$$f_9 = \frac{0,0304}{0,164} \cdot 2,896 = 0,537 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,537 \cdot 3/2 = 0,804 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,537 \cdot 1/2 = 0,269 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе (в долях единицы):

$$\frac{0,309 + 0,269}{123,550 - 0,537} = 0,00470,$$

чему отвечает степень окисления равная 0,460.

Окислилось NO:

$$0,578 \cdot 0,460 = 0,266 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,266 \cdot \frac{1}{2} = 0,133 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 10-ую тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,312	2,358	3,000	116,88	0,4	122,950
Моляр. доли	0,00254	0,0192	—	—	—	—
Парц. давления	0,0178	0,134	—	—	—	—

10-ый цикл абсорбции.

Концентрация кислоты на 10-ой тарелке:

$$2,904 - 0,537 = 2,367.$$

Крепость кислоты:

$$\frac{2,367 \cdot 63 \cdot 100}{2,367 \cdot 63 + 231} = 39,5\%; K_1 = 2200; K_2' = 3,11.$$

$$3 \cdot 2200 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,11 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0178 + 0,134) = 0; x = 0,029.$$

$$P = 2200 (0,029)^3 + 6,22 \cdot (0,029)^2 + 0,029 = 0,08800 \text{ атм.}$$

$$P_1 = 0,0178 + 0,134 = 0,1518 \text{ атм.}$$

$$C = 0,53; R = \frac{0,53}{1,265} (0,1518 - 0,08800) = 0,0267 \text{ атм.}$$

Фракция 10-ой тарелки:

$$f_{10} = \frac{0,0267}{0,134} \cdot 2,358 = 0,470 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,470 \cdot \frac{3}{2} = 0,706 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,470 \cdot \frac{1}{2} = 0,235 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,235 + 0,312}{122,950 - 0,470} = 0,00446 \text{ молей.}$$

Степень окисления равна 0,43.

Окислилось NO:

$$0,547 \cdot 0,43 = 0,235 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,235 \cdot \frac{1}{2} = 0,117 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 11-ую тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,312	1,887	2,883	116,88	0,4	122,36
Моляр. доли	0,00255	0,0154	—	—	—	—
Парц. давления	0,0179	0,1080	—	—	—	—

11-ый цикл абсорбции.

Концентрация кислоты на 11-ой тарелке:

$$2,367 - 0,470 = 1,897.$$

Крепость кислоты:

$$\frac{1,897 \cdot 63 \cdot 100}{1,897 \cdot 63 + 231} = 34,2\%.$$

$$K_1 = 8000; \quad K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 8000 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0179 + 0,1080) = 0; \quad x = 0,018.$$

$$P = 8000 \cdot (0,018)^3 + 6,2 \cdot (0,018)^2 + 0,018 = 0,0665 \text{ атм.};$$

$$P_1 = 0,0179 + 0,108 = 0,1260 \text{ атм.}; \quad C = 0,52;$$

$$R = \frac{0,52}{1,26} (0,1260 - 0,0665) = 0,0255 \text{ атм.}$$

$$t_{11} = \frac{0,0255}{0,1080} \cdot 1,887 = 0,446 \text{ молям.}$$

Прореагировало NO_2 :

$$0,446 \cdot \frac{3}{2} = 0,668 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO :

$$0,446 \cdot \frac{1}{2} = 0,223 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,223 + 0,312}{122,36 - 0,446} = 0,00438 \text{ молей.}$$

Степень окисления равна 0,410.

Окислилось NO :

$$0,535 \cdot 0,410 = 0,220 \text{ молей.}$$

Связалось O_2 :

$$\frac{0,220}{2} = 0,1100 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 12-ую тарелку:

Компоненты	NO	$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	O_2	N_2	H_2O	Всего
Моли	0,315	1,49	2,773	116,88	0,4	121,810
Моляр. доли	0,00209	0,0118	—	—	—	—
Парц. давление . . .	0,0146	0,0826	—	—	—	—

12-ый цикл абсорбции.

Концентрация кислоты:

$$1,897 - 0,446 = 1,451 \text{ молей}$$

$$\frac{1,451 \cdot 63 \cdot 100}{1,451 \cdot 63 + 231} = 28,4\%.$$

$$K_1 = 30000; \quad K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 30000 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0146 + 0,0826) = 0; \quad x = 0,0108.$$

$$P = 30000 \cdot (0,0108)^3 + 6,2 \cdot (0,0108)^2 + 0,0108 = 0,0488 \text{ атм.};$$

$$P_1 = 0,0146 + 0,0846 = 0,0972 \text{ атм.}; \quad C = 0,510;$$

$$R = \frac{0,510}{1,2505} (0,0972 - 0,0488) = 0,0198 \text{ атм.}$$

Фракция 12-ой тарелки:

$$f_{12} = \frac{0,0198}{0,0826} \cdot 1,439 = 0,345 \text{ моля.}$$

Прореагировало NO_2 :

$$0,345 \cdot \frac{3}{2} = 0,518 \text{ моля.}$$

Регенерировалось NO :

$$0,345 \cdot \frac{1}{2} = 0,172 \text{ моля.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,172 + 0,315}{121,810 - 0,345} = 0,00400 \text{ моля.}$$

Степень окисления равна 0,39.

Окислилось NO :

$$0,487 \cdot 0,39 = 0,190 \text{ моля.}$$

Прореагировало O_2 :

$$0,190 \cdot \frac{1}{2} = 0,095 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 13-ую тарелку:

Компоненты	NO	$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	O_2	N_2	H_2O	Всего
Моли	0,297	1,011	2,678	116,88	0,4	121,266
Моляр. доли	0,00245	0,0835	—	—	—	—
Парц. давления	0,0172	0,0585	—	—	—	—

13-ый цикл абсорбции.

Концентрация кислоты на 13-й тарелке:

$$1,451 - 0,345 = 1,106 \text{ молей.}$$

Крепость кислоты:

$$\frac{1,106 \cdot 63 \cdot 100}{1,106 \cdot 63 + 231} = 23,1\%.$$

$$K_1 = 160\,000; K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 160\,000 x^3 + 2 \cdot 3,1 x^2 + x - (3 \cdot 0,0172 + 0,0585) = 0; x = 0,006.$$

$$P = 160\,000 \cdot (0,006)^3 + 6,2 \cdot (0,006)^2 + 0,006 = 0,04050 \text{ атм.};$$

$$P_1 = 0,0172 + 0,0585 = 0,0757 \text{ атм.}; C = 0,495.$$

$$R = \frac{0,495}{1,2475} \cdot (0,0757 - 0,04050) = 0,0140 \text{ атм.}$$

Фракция 13-ой тарелки:

$$f_{13} = \frac{0,0140}{0,0585} \cdot 1,011 = 0,242 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO_2 :

$$0,242 \cdot \frac{3}{2} = 0,363 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO :

$$0,242 \cdot \frac{1}{2} = 0,121 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,121 + 0,297}{121,266 - 0,242} = \frac{0,418}{121,024} = 0,00345 \text{ молей.}$$

Степень окисления равна 0,350.

Окислилось NO:

$$0,418 \cdot 0,350 = 0,146 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,146 \cdot \frac{1}{2} = 0,0730 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 14-ю тарелку.

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,272	0,794	2,605	116,88	0,4	120,95
Мол. доли	0,00225	0,00555	—	—	—	—
Парц. давления . . .	0,0158	0,0458	—	—	—	—

14-ый цикл абсорбции.

Концентрация кислоты на 14-й тарелке:

$$1,106 - 0,242 = 0,864 \text{ моля.}$$

Крепость кислоты:

$$\frac{0,864 \cdot 63 \cdot 100}{0,864 \cdot 63 + 231} = 19,1\%.$$

$$K_1 = 260\,000; K'_2 = 3,1.$$

$$3 \cdot 260\,000 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0158 + 0,0458) = 0; \quad x = 0,00485;$$

$$P = 260\,000 \cdot (0,00485)^3 + 6,2 \cdot (0,00485)^2 + 0,00485 = 0,03445 \text{ атм.};$$

$$P_1 = 0,0158 + 0,0458 = 0,0616 \text{ атм.}; \quad C = 0,485;$$

$$R = \frac{0,485}{1,2425} (0,0616 - 0,03445) = 0,0106 \text{ атм.};$$

Фракция 14-й тарелки:

$$f_{14} = \frac{0,0106}{0,0458} \cdot 0,794 = 0,183 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,183 \cdot \frac{3}{2} = 0,275 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,183 \cdot \frac{1}{2} = 0,091 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,272 + 0,091}{120,950 - 0,183} = 0,00301 \text{ молей.}$$

Степень окисления равна 0,31.

Окислилось NO:

$$0,363 \cdot 0,31 = 0,113 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,113 \cdot \frac{1}{2} = 0,056 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 15-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,250	0,632	2,549	116,88	0,4	120,711
Моляр. доли	0,00207	0,00526	—	—	—	—
Парц. давления	0,0145	0,0368	—	—	—	—

15-й цикл абсорбции.

Концентрация кислоты на тарелке:

$$0,864 - 0,183 = 0,681.$$

Крепость кислоты:

$$\frac{0,681 \cdot 63 \cdot 100}{0,681 \cdot 63 + 231} = 15,7\%;$$

$$K_1 = 600\,000; K_2' = 3,1;$$

$$3 \cdot 600\,000 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,145 + 0,368) = 0; x = 0,00355.$$

$$P = 600\,000 \cdot (0,00355)^3 + 6,2 (0,00355)^2 + 0,00355 = 0,0299 \text{ атм.};$$

$$P_1 = 0,0145 + 0,0368 = 0,0513 \text{ атм.}; C = 0,475.$$

$$R = \frac{0,475}{1,2325} (0,0513 - 0,0299) = 0,0083 \text{ атм.}$$

Фракция 15-й тарелки:

$$f_{15} = \frac{0,0083}{0,0368} \cdot 0,632 = 0,142 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,142 \cdot \frac{1}{2} = 0,0710 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,142 \cdot \frac{1}{2} = 0,0710 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,0710 + 0,250}{120,710 - 0,142} = 0,00263 \text{ молей.}$$

Степень окисления равна 0,26.

Окислилось NO:

$$0,3210 \cdot 0,26 = 0,0835 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,0835 \cdot \frac{1}{2} = 0,0427 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 16-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,2375	0,5024	2,507	116,88	0,4	120,517
Моляр. доли	0,00197	0,00417	—	—	—	—
Парц. давления	0,0138	0,0292	—	—	—	—

16-й цикл абсорбции:

Концентрация кислоты на 16-й тарелке:

$$0,681 - 0,142 = 0,539.$$

Крепость кислоты:

$$\frac{0,539 \cdot 63 \cdot 100}{0,539 \cdot 63 + 231} = 12,8\%.$$

$$K_1 = 1\,220\,000; K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 1\,220\,000 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0138 + 0,0292) = 0; x = 0,00265.$$

$$P = 1\,220\,000 \cdot (0,00265)^3 + 6,2 (0,00265)^2 + 0,00265 = 0,0241 \text{ атм.};$$

$$P_1 = 0,0138 + 0,0292 = 0,0430 \text{ атм.}; C = 0,47 \text{ атм.};$$

$$R = \frac{0,47}{1,235} (0,0430 - 0,0241) = 0,00720 \text{ атм.}$$

Фракция 16-й тарелки:

$$f_{16} = \frac{0,00720}{0,0292} \cdot 0,5024 = 0,124 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO_2 :

$$0,124 \cdot \frac{3}{2} = 0,186 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO :

$$0,124 \cdot \frac{1}{2} = 0,062 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,062 + 0,2375}{120,517 - 0,124} = 0,00242 \text{ молей.}$$

Степень окисления 0,24.

Окислилось NO :

$$0,2995 \cdot 0,24 = 0,0720 \text{ молей.}$$

Связалось O_2 :

$$0,0720 \cdot \frac{1}{2} = 0,0360 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 17-ю тарелку:

Компоненты	NO	$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	O_2	N_2	H_2O	Всего
Моли	0,2225	0,4504	2,471	116,88	0,4	120,410
Моляр. доли	0,00184	0,00372	—	—	—	—
Парц. давления . . .	0,0129	0,0261	—	—	—	—

17-й цикл абсорбции.

Концентрация кислоты на 17-й тарелке:

$$0,539 - 0,124 = 0,415;$$

Крепость кислоты:

$$\frac{0,415 \cdot 63 \cdot 100}{0,415 \cdot 63 + 231} = 10,15\%. \quad K_1 = 2 \cdot 10^4; \quad K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0129 + 0,0261) = 0; \quad x = 0,0023.$$

$$P = 0,0235 \text{ атм.}; \quad P_1 = 0,0390 \text{ атм.}; \quad C = 0,46.$$

$$R = \frac{0,46}{1,23} (0,0390 - 0,0230) = 0,00598 \text{ атм.}$$

$$f_{17} = \frac{0,00598}{0,0261} \cdot 0,450 = 0,105.$$

Прореагировало NO_2 :

$$\frac{0,1040 \cdot 3}{2} = 0,1550 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO :

$$\frac{0,104}{2} = 0,052 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,052 + 0,222}{120,420 - 0,104} = 0,00228 \text{ молей.}$$

Степень окисления 0,23.

Окислилось NO:

$$0,274 \cdot 0,23 = 0,0630 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,0630 \cdot \frac{1}{2} = 0,0320 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 18-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,2115	0,3584	2,4390	11,88	0,4	120,289
Моляр. доли	0,00176	0,00297	—	—	—	—
Парц. давления . . .	0,0123	0,0208	—	—	—	—

18-й цикл абсорбции:

Концентрация кислоты на 18-й тарелке:

$$0,415 - 0,105 = 0,310;$$

Крепость кислоты:

$$\frac{0,310 \cdot 63 \cdot 100}{0,292 \cdot 63 + 231} = 7,8\%;$$

$$K_1 = 2850000; K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 2850000 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0123 + 0,0208) = 0; \quad x = 0,00185.$$

$$P = 0,0198 \text{ атм.; } P_1 = 0,0123 + 0,0208 = 0,0331 \text{ атм.; } C = 0,46;$$

$$R = \frac{0,46}{1,23} (0,0331 - 0,0198) = 0,0050 \text{ атм.}$$

$$f_{18} = \frac{0,0050}{0,0208} \cdot 0,3584 = 0,0860.$$

Прореагировало NO₂:

$$0,0860 \cdot \frac{3}{2} = 0,1290 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,0430 \text{ молей.}$$

Содержание NO в газе:

$$\frac{0,2115 + 0,0430}{120,289 - 0,0860} = 0,00212 \text{ молей.}$$

Степень окисления 0,20.

Окислилось NO:

$$0,2545 \cdot 0,2 = 0,05120 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,02560 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 19-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,2033	0,2906	2,4140	116,88	0,4	120,1880
Моляр. доли	0,00167	0,00232	—	—	—	—
Парц. давления . . .	0,0117	0,0162	—	—	—	—

19-й цикл абсорбции:

Концентрация кислоты на 19-й тарелке:

$$0,310 - 0,0860 = 0,2240.$$

$$\frac{0,2240 \cdot 63 \cdot 100}{0,2240 \cdot 63 + 231} = 5,76\%.$$

$$K_1 = 3,90 \cdot 10^6; K_2'' = 3,1.$$

$$3 \cdot 3,90 \cdot 10^6 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0117 + 0,0162) = 0; \quad x = 0,00162.$$

$$P = 0,01802 \text{ атм.}; P_1 = 0,0117 + 0,0162 = 0,0279 \text{ атм.}; C = 0,45;$$

$$R = \frac{0,45}{1,225} (0,0279 - 0,01802) = 0,00365 \text{ атм.}$$

$$f_{19} = \frac{0,00365}{0,0162} \cdot 0,2906 = 0,065 \text{ молей};$$

Прореагировало NO_2 :

$$0,065 \cdot \frac{3}{2} = 0,097 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO :

$$0,065 \cdot \frac{1}{2} = 0,0325 \text{ молей.}$$

NO в газе:

$$\frac{0,2115 + 0,0325}{120,1880 - 0,065} = 0,00203 \text{ молей.}$$

Степень окисления 0,190.

Окислилось NO :

$$0,2440 \cdot 0,190 = 0,0465 \text{ молей.}$$

Связалось O_2 :

$$\frac{0,0465}{2} = 0,0232 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 20-ю тарелку:

Компоненты	NO	$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	O_2	N_2	H_2O	Всего
Моли	0,1975	0,238	2,3903	116,88	0,4	120,105
Моляр. доли	0,00164	0,00198	—	—	—	—
Парц. давления . . .	0,0115	0,0138	—	—	—	—

20-й цикл абсорбции:

Концентрация кислоты на 20-й тарелке:

$$0,2240 - 0,065 = 0,1590.$$

$$\frac{0,1590 \cdot 63 \cdot 100}{0,1590 \cdot 63 + 231} = 4,15\%;$$

$$K_1 = 5,10 \cdot 10^6; K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 5,10 \cdot 10^6 \cdot x^3 + 2 \cdot 3,1 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0115 + 0,0138) = 0; x = 0,00145.$$

$$P = 0,01630 \text{ атм.}; P_1 = 0,0115 + 0,0138 = 0,0252 \text{ атм.}; C = 0,445.$$

$$R = \frac{0,445}{1,225} (0,0252 - 0,01630) = 0,00300 \text{ атм.}$$

$$f_{20} = \frac{0,00300}{0,0138} \cdot 0,238 = 0,0517 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO_2 :

$$0,0517 \cdot \frac{3}{2} = 0,0778 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO :

$$0,0517 \cdot \frac{1}{2} = 0,0258 \text{ молей.}$$

NO в газе:

$$\frac{0,0258 + 0,1975}{120,105 - 0,0517} = 0,00186 \text{ молей.}$$

Степень окисления 0,175,

Окислилось NO:

$$0,2237 \cdot 0,175 = 0,0392 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,0392 \cdot \frac{1}{2} = 0,0196 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 21-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0 184	0 2045	2,370	116,88	0,4	120,034
Моляр. доли	0,00153	0,0017	—	—	—	—
Парц. давления	0,0106	0,0119	—	—	—	—

21-й цикл абсорбции:

Концентрация кислоты:

$$0,1590 - 0,0517 = 0,1073.$$

$$\frac{0,1073 \cdot 63 \cdot 100}{0,1073 \cdot 63 + 231} = 2,8\%.$$

$$K_1 = 6,40 \cdot 10^6; K_2' = 3,1.$$

$$3 \cdot 6,40 \cdot 10^6 \cdot x^3 + 6,2 \cdot x^2 + x - (3 \cdot 0,0106 + 0,0119) = 0; \quad x = 0,00130.$$

$$P = 0,0152 \text{ атм.; } P_1 = 0,0106 + 0,0119 = 0,0225 \text{ атм.; } C = 0,44.$$

$$R = \frac{0,44}{1,22} (0,0225 - 0,0152) = 0,00263 \text{ атм.}$$

$$f_{21} = 0,0452.$$

Прореагировало NO₂:

$$\frac{0,0452 \cdot 3}{2} = 0,0677 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,0226 \text{ молей.}$$

NO в газе:

$$\frac{0,184 + 0,0226}{120,034 - 0,0452} = 0,00172 \text{ молей.}$$

Степень окисления 0,17.

Окислилось NO:

$$0,2067 \cdot 0,17 = 0,035 \text{ молей.}$$

Прореагировало O₂:

$$0,035 \cdot \frac{1}{2} = 0,017 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 22-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0 172	0 172	2,352	116,88	0,4	119,976
Моляр. доли	0,00144	0,00144	—	—	—	—
Парц. давления	0,0101	0,0101	—	—	—	—

22-й цикл абсорбции:

Концентрация кислоты на 22-й тарелке:

$$0,1073 - 0,0452 = 0,0621.$$

$$\frac{0,0621 \cdot 63 \cdot 100}{0,0621 \cdot 63 + 231} = 1,66\%.$$

Расчет по аналогичным уравнениям дает:

$$f_{22} = 0,040 \text{ молей.}$$

Состав газа, поступающего на 23-ю тарелку:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,17	0,14	2,345	116,88	0,4	119,935
Моляр. доли	0,0014	0,00117	—	—	—	—
Парц. давления . . .	0,0098	0,0081	—	—	—	—

23-й цикл абсорбции:

Концентрация кислоты:

$$0,0662 - 0,040 = 0,0262.$$

$$\frac{0,0262 \cdot 63 \cdot 100}{0,0262 \cdot 63 + 231} = 0,71\%.$$

$$f_{23} = 0,03 \text{ молей.}$$

Прореагировало NO₂:

$$0,03 \cdot \frac{3}{2} = 0,045 \text{ молей.}$$

Регенерировалось NO:

$$0,03 \cdot \frac{1}{2} = 0,015 \text{ молей.}$$

Окислилось NO (при $x = 0,15$):

$$0,028 \text{ молей.}$$

Связалось O₂:

$$0,014 \text{ молей.}$$

Состав газа после 23-го цикла:

Компоненты	NO	NO ₂ + N ₂ O ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	Всего
Моли	0,15	0,12	2,33	116,88	0,4	119,9
Моляр. доли	—	—	—	—	—	—

Таким образом, состав газа, отвечающий составу выхлопа, отвечает рассчитанному предварительно.

Взяв три тарелки запасных и одну для продувки кислоты, принимаем 27 тарелок.

Полученные по расчету циклов данные абсорбции графически показаны на рис. 163, 164 и 165.

В результате расчета числа тарелок мы получили следующие конструктивные данные колонны:

Диаметр колонны	2 м
Число тарелок	27
Высота окислительного пространства над тарелкой . .	0,32 м
Высота первоначального окислительного пространства	0,675 м
Объемная скорость газа в колонне	0,125 м ³ /сек.
Линейная скорость в колонне	0,04 м/сек.

принимая практическую скорость газа в прорезах в 0,5 м/сек.
полной внутренней поверхности сечений барботеров:

$$\frac{0,125}{0,5} = 0,250 \text{ м}^2.$$

при диаметре барбо-
в 0,075 м,
число барботеров бу-
равно:

$$\frac{0,250 \cdot 4}{\pi (0,075)^2} = 57.$$

принимая диаметр
пачка 0,15 м, мы ви-
что полученные рас-
е данные соответ-
от принятым на прак-
При расстоянии
м между зубцами,
зубцов вычисляем
равнения:

$$\frac{1}{2} = \frac{3,14 \cdot 0,15}{0,2} = 24.$$

тказываясь от доста-
гадательного рас-
высоты слоя кисло-
колонне на основе
деления поверхности
ощения и скорости
рьков барботируемо-
за, принимаем прак-
скую цифру высоты
кислоты в 0,060 м
пачка в 0,018 м.
олщину стенок ко-
находим из урав-
я:

$$= \frac{PDh}{2Kf} + C,$$

при двухрядном шве
и $P_{\text{max}} = 8 \text{ атм.}$

$$n = 5;$$

$$K = 3500 \text{ кг/см}^2;$$

$$D = 200 \text{ см};$$

$$C = 0,2.$$

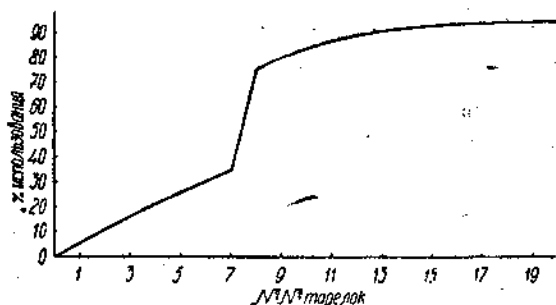


Рис. 163.

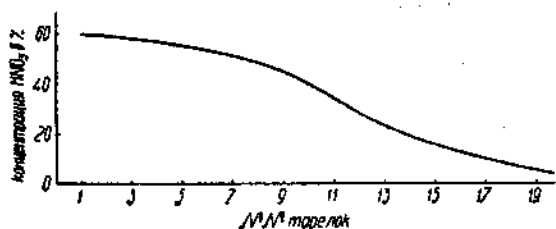


Рис. 164.

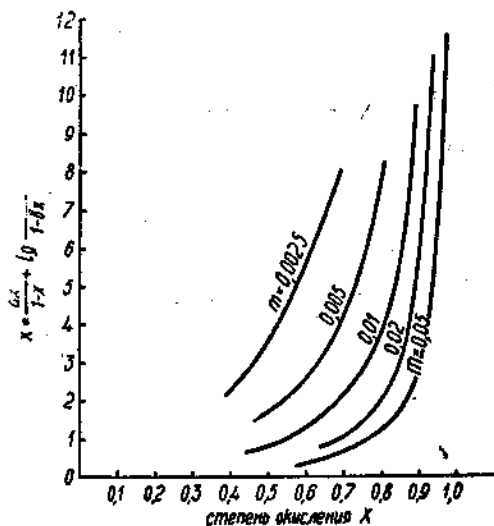


Рис. 165.

Отсюда:

$$\delta = \frac{8 \cdot 200 \cdot 5}{2 \cdot 3500 \cdot 0,7} + 0,2 = 18,5 \text{ мм.}$$

Берем $\delta = 20$ мм. Толщину тарелок также принимаем в 20 мм. На 1 тарелку с учетом слоя жидкости, высоты окислительного пространства и толщины тарелки приходится:

$$0,32 + 0,060 + 0,02 = 0,4 \text{ м по высоте.}$$

Беря 0,65 м на продувочное пространство получим общую высоту колонны:

$$H = 26 \cdot 0,4 + 0,675 + 0,65 = 11,325 \text{ м.}$$

Общий объем башни:

$$\frac{\pi \cdot 11,325^2}{4} = 35,7 \text{ м}^3,$$

что составляет

$$\frac{35,7}{0,252 \cdot 24} = 5,9 \text{ м}^3$$

на тонну сжигаемого NH_3 в сутки.

Кислота по переточным трубам проходит в нижней части колонны со скоростью:

$$\frac{20}{24 \cdot \frac{1,320 + 1,375}{2}} = 0,617 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Диаметр переточных труб для 8 нижних тарелок:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,617}{3600 \cdot \pi \cdot 0,1}} = 0,046 \text{ м,}$$

где 0,1 принятая нами линейная скорость кислоты в переточных трубах.

В верхней части колонны стекает 0,213 м³.

Диаметр переточных труб для остальных тарелок:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,213}{3600 \cdot \pi \cdot 0,1}} = 0,028 \text{ м.}$$

Теперь необходимо перейти к составлению теплового баланса колонны, для которой приход тепла вычисляется, принимая во внимание:

1) тепло, приносимое газом, поступающим в колонну:

$$q_1 = (6,55 \cdot 7,26 + 2,2 \cdot 8,29 + 7,64 \cdot 6,98 + 116,88 \cdot 6,98 + 0,4 \cdot 8,29) \cdot 30 = 942,5 \cdot 30 = 28300 \text{ кал.}$$

2) тепло, приносимое водой, имеющей t -ру 16°

$$q_2 = 600 \cdot 16 = 9600 \text{ кал.}$$

3) тепло, приносимое конденсатом, имеющим т-ру 30°:

$$q_3 = \frac{5,44 \cdot 63 \cdot 100}{50} 0,653 \cdot 30 = 12\,680 \text{ кал.}$$

4) тепло реакции окисления:



Количество окисленной NO в циклах, по количеству прореагировавшего O_2 .

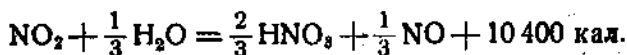
Окислилось NO:

$$(7,64 - 2,33) 2 = 10,6 \text{ молей}$$

Отсюда:

$$q_4 = 13\,100 \cdot 10,6 = 139\,000 \text{ кал.}$$

5) Тепло реакции поглощения NO_2 :



$$q_5 = 8,45 \cdot \frac{3}{2} \cdot 10\,400 = 132\,000 \text{ кал.}$$

Всего тепла в приходе:

$$321\,580 \text{ кал.}$$

Расход тепла

1. С выхлодными газами при т-ре выхлопа 35°:

$$q_1' = 119,9 \cdot 6,98 \cdot 35 = 34\,400 \text{ кал.}$$

2. С продукционной кислотой при т-ре выхода 50°:

$$q_2' = \frac{20 \cdot 100 \cdot 0,637 \cdot 1000}{24 \cdot 60} \cdot 50 = 44\,300 \text{ кал.}$$

3. Тепло излучения и теплопередача стенок колонны к наружному воздуху.

Количество тепла подсчитываем по эмпирической формуле

$$Q = h_{\text{взд.}} + h_{\text{к}} = 125K(1,0077^{t_{\text{ст.}}} - 1,0077^{t_{\text{возд.}}}) + 0,55 \cdot b \cdot (t_{\text{ст.}} - t_{\text{возд.}})^{1,25},$$

где $t_{\text{ст.}}$ берем 35°, $t_{\text{возд.}} = 20^\circ$, K — коэффициент, характеризующий материал для стали, $= 2,77$, b — для неподвижного воздуха $= 4$.

Отсюда:

$$Q = 125 \cdot 2,77 (1,0077^{35} - 1,0077^{20}) + 0,55 \cdot 4 \cdot (35 - 20) = 88,5 + 74,5;$$

$$Q = 163 \text{ кал.}$$

Излучающая поверхность колонны:

$$\pi \cdot 2 \cdot 11,325 + \frac{\pi \cdot 2^2}{4} = 78,7 \text{ м}^2.$$

$$q_3 = 163 \cdot 78,7 = 12\,800 \text{ кал.}$$

Тепло, отводимое из колонны газовыми и кислотными холодильниками q_x :

Всего тепла в расходе:

$$91\,500 + q_x$$

Из уравнения баланса получаем:

$$q_x = 321\,580 - 91\,500 = 230\,080 \text{ кал.}$$

Настоящие данные сведены в следующую таблицу:

Тепловой баланс колонны

Приход тепла		Кал.	Расход тепла		Кал.
1. С газом		28 300	1. С выхлопными газами		34 400
2. С водой		9 600	2. С продукционной кислотой		44 300
3. С конденсатом		12 680	3. Потери тепла наружу		12 800
4. Тепло реакции окисления		139 000	4. Тепло, отводимое газовыми и кислотными холодильниками		230 080
5. Тепло реакции поглощения		132 000			
Всего		321 580	Всего		321 580

На основании этих данных можно приступить к расчету газовых и кислотных холодильников.

Для отвода реакционного тепла из колонны и поддержания в ней равномерной температуры разбиваем колонну на три секции с отводом газа и кислоты из каждой для охлаждения. Принятая нами средняя температура в колонне 35° будет обеспечиваться, с одной стороны, отводом тепла в холодильниках, с другой, противотоком газа и жидкости в колонне (охлажденный газ в соприкосновении с наиболее нагретой в секции кислотой и обратно).

Данные баланса не дают непосредственно возможности целесообразно разбить колонну на секции. Анализ данных баланса дает, что

$$q_x = 230\,080 \text{ кал.}$$

весьма близко по величине выделяющемуся теплу реакций минус тепло излучения.

Таким образом, к вопросу разбивки секций и расчета охлаждающих поверхностей в каждой из них можно подойти на основе учета данных выделения тепла реакций по тарелкам, которые сведены в следующую таблицу.

ММ тарелок	Из колонны	1	2	3	4	5	6	7
Окислившейся NO . . .	6,35	0,22	0,332	0,346	0,363	0,374	0,355	0,327
Абсорбированной NO_2 .	—	1,02	1,02	1,03	1,098	1,118	1,05	0,94
Концентрированной HNO_3	—	60	58,4	57,5	56,1	54,5	52,8	51,2
Тепло реакции	83000	13500	14970	15250	16180	16530	15580	14050

№№ тарелок	8	9	10	11	12	13	14	15
Окислившейся NO . . .	0,286	0,266	0,235	0,22	0,19	0,146	0,113	0,0835
Абсорбированной NO ₂ .	0,848	0,804	0,706	0,568	0,518	0,364	0,245	0,213
Концентрированной HNO ₃	49,5	44,2	39,5	34,2	28,4	23,1	19,1	15,7
Тепло реакции	12560	11850	10420	9830	7890	5680	4340	3310

№№ тарелок	16	17	18	19	20	21
Окислившейся NO . . .	0,072	0,062	0,0512	0,0465	0,0392	0,035
Абсорбированной NO ₂ .	0,186	0,155	0,129	0,097	0,0778	0,0677
Концентрированной HNO ₃	12,8	10,15	7,8	5,76	4,15	2,8
Тепло реакции	2890	2420	2010	1620	1320	1155

Пользуясь этими данными, разбиваем колонну на три следующих секции:

1-я секция: низ колонны, включая 1-ю тарелку (по ходу газа с отводом реакционного тепла в 96500 кал.),

2-я секция: от 2-й до 7-й тарелки с отводом тепла,

3-я секция: от 8-й до 16-й тарелки,

4-я секция: оставшая часть колонны.

Тогда расчет холодильников нижней секции будет основан на следующих данных.

Начальное количество вступающего в секцию газа 133,68 молей

Средняя его молярная теплоемкость 7,1.

Количество газа из выходе из секции 129,715 молей.

Средняя молярная теплоемкость:

$$\frac{0,330 \cdot 7,26 + 7,755 \cdot 8,29 + (4,35 + 116,88) 6,98 + 0,4 \cdot 8,20}{129,715} = 7,08.$$

Среднее количество газа G в колонне составляет:

$$\frac{133,68 + 129,715}{2} = 131,7 \text{ молей.}$$

$$c_{\text{моляр.}} = \frac{7,1 + 7,08}{2} = 7,09.$$

Количество кислоты, вытекающей из секции:

$$\frac{20 \cdot 1000}{24 \cdot 0,6} = 1930 \text{ кг.}$$

Теплоемкость 60%-ной HNO₃ — 0,637.

Температура кислоты, выходящей из холодильника 2-й секции, 25°.

Потери тепла лучеиспусканием поверхностью секции:

$$2,0 \cdot \pi \cdot 2 \cdot 163 = 2050 \text{ кал.}$$

Примем, что реакционное тепло, выделяющееся на тарелках при соприкосновении газа с кислотой, повышает температуру фаз в одинаковой мере.

Максимальная температура выходящего газа 70° .

Его теплосодержание:

$$i_{70} = (C + 0,46 \cdot x) t + 595x,$$

где x — количество паров воды. Упругость водяных паров на 59%-ную (средняя в секции) HNO_3 при 70° равна

$$x = \frac{69 \text{ мм} = 0,0895 \text{ атм.}}{\frac{Nl \cdot R \text{ и } P \text{ (нг)} R_{\text{газа}}}{Nl \cdot R \text{ и } P \text{ (нг)} R_{\text{пара}}} \cdot \frac{\phi P}{P - p}}$$

$$x_{70} = \frac{0,0895 \cdot 18}{7 - 0,0895 \cdot 29} = 0,0080 \text{ кг.}$$

$$i_{70} = \left(\frac{7,09}{29} + 0,46 \cdot 0,0080 \right) \cdot 70 + 595 \cdot 0,0080 = 22,08.$$

$$x_{30} = \frac{18}{29} \cdot \frac{10,3}{7 \cdot 760} = 0,0012 \text{ кг.}$$

$$i_{30} = (0,245 + 0,46 \cdot 0,0012) \cdot 30 + 595 \cdot 0,0012 = 8,08.$$

Количество реакционного тепла, уносимого газами,

$$Q = (22,08 - 8,08) \cdot 129,715 \cdot 29 = 52800 \text{ кал.}$$

Повышение температуры кислоты на выходе:

$$\Delta t = \frac{96500 - 2050 - 52800}{1390 \cdot 0,637} \cong 47^\circ.$$

Таким образом температура вытекающей кислоты:

$$25 + 47 = 72^\circ.$$

Выбор температуры газа можно считать правильным. Газовый холодильник рассчитывается на отвод тепла, равный 52800 кал., т. е. при температуре вступающего газа 60° и выходящего при 30° . Принимаем начальную температуру воды в 16° , конечную в 26° .

Для охлаждения берется обычный трубчатый холодильник из 80 труб со следующими диаметрами

$$d_{\text{внутр.}} = 0,05 \text{ м; } d_{\text{нар.}} = 0,06 \text{ м.}$$

Коэффициент теплопередачи газовой пленки рассчитывают по Веберу:

$$\alpha_1 = \frac{1,68 \cdot (\gamma w)^{0,8} \cdot T^{0,5} C_p}{M^{0,3} \cdot d_{\text{вн.}}^{1,2}},$$

где M — средний молекулярный вес газа, равный:

$$0,00297 \cdot 30 + 0,0594 \cdot 46 + 0,0338 \cdot 32 + 0,9 \cdot 28 + 0,0031 \cdot 18 = 29.$$

w — линейная скорость при средней температуре 50° , равная:

$$\frac{129715 \cdot 22,4 \cdot 4 \cdot 323}{3600 \cdot 80 \cdot \pi \cdot (0,06)^2 \cdot 273} = 6 \text{ м/сек.,}$$

$$C_p = \frac{7,08}{29} = 0,24,$$

$$\gamma = \frac{29 \cdot 273 \cdot 7}{22,4 \cdot 3 \cdot 3} = 7,8,$$

$$\alpha_1 = \frac{1,68 \cdot (7,8 \cdot 6)^{0,8} \cdot 323^{0,5} \cdot 0,24}{(29)^{0,3} \cdot (0,05)^{0,2}} = 247 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

Для выбора соответствующего уравнения коэффициента сопротивления водной пленки на поверхности труб, подсчитывают ориентировочно скорость воды в межтрубном пространстве. Пользуясь ориентировочной зависимостью:

$$F_{\text{труб}} = \frac{1}{3} F_{\text{дишца}},$$

имеем:

$$F_{\text{дишца}} = \frac{3 \cdot 80 \cdot \pi \cdot (0,05)^2}{4} = 0,472 \text{ м}^2.$$

Сечение тока воды:

$$0,472 - 0,157 = 0,315 \text{ м}^2.$$

Количество охлаждающей воды:

$$G_{\text{воды}} = 47000 (26 - 16) = 4700 \text{ кг или } 4,7 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Линейная скорость воды:

$$\frac{4,7}{3600 \cdot 0,315} = 0,0036 \text{ м/сек.}$$

Рассчитываем коэффициент для неподвижной жидкости:

$$\alpha_2 = 245 \cdot \sqrt[3]{J(t_{\text{ст.}} - t_{\text{воды}})}$$

Для средней температуры воды, равной:

$$\frac{16 + 26}{2} = 21^\circ.$$

Температуру стенки принимаем, равной 30° .

Тогда

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{30 - 21} = 510 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{247 \cdot 0,05} + \frac{2,3}{2,45 \lg \frac{0,06}{0,05}} + \frac{1}{525 \cdot 0,06}} =$$

$$= \frac{1}{0,081 + 0,00188 + 0,0317} = 8,6$$

$$\Delta t_m = \frac{(70 - 26) \cdot (37 - 16)}{2,3 \lg \frac{70 - 6}{30 - 16}} = \frac{30}{2,3 \lg 3,14} = 26,3.$$

Проверяем выбранную температуру стенки:

$$t_{\text{ст.}} = 21 + \frac{8,6 \cdot 26,3}{510 \cdot 0,06} = 28,3.$$

Из уравнения теплопередачи:

$$L = \frac{Q}{K \cdot \pi \cdot n \cdot \Delta t_m} = \frac{52800}{8,6 \cdot 3,14 \cdot 80 \cdot 26,3} = 0,93 \text{ м.}$$

Поверхность охлаждения:

$$S_{\text{нар.}} = \pi d_{\text{нар.}} \cdot L = 80 \cdot 3,14 \cdot 0,06 \cdot 0,93 = 14,0 \text{ м}^2.$$

Поверхность рассчитанного холодильника содержит 10%-ный запас, так как его рассчитывали на отвод реакционного тепла (без потерь на лучеиспускание).

Диаметр кожуха найдем по ур-нию:

$$F_{\text{дншца}} = a \cdot n \cdot a^2 \cdot \sin 60^\circ.$$

Для 80 труб по Гаусбранду a можно принять равным 1,3 и для диаметра $d = 0,05, 0,06$ среднее расстояние между центрами труб $a = 0,065$.

Таким образом

$$F_{\text{дншца}} = 1,3 \cdot 80 (0,06)^2 \cdot 0,866 = 0,325 \text{ м}^2.$$

Отсюда:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,325}{\pi}} = 0,64 \text{ м.}$$

Количество тепла реакции, выделяющееся на шести тарелках второй секции, согласно таблице, составляет 92 600 кал.

Потери во внешнем пространстве поверхностью секции:

$$6 \cdot 0,4 \cdot \pi \cdot 2 \cdot 163 = 2500 \text{ кал.}$$

Необходимо отвести тепла:

$$92\,600 - 2500 = 90\,100 \text{ кал.}$$

Количество газа на выходе из секции 124,524 моль.

Принимая по прежнему температуру выходящего газа в 70° , имеем согласно предыдущих подсчетов:

$$t_{70} = 22,08; \quad t_{30} = 8,08.$$

Таким образом количество реакционного тепла, уносимого газом по выходе из секции, будет:

$$(22,08 - 8,08) 124,52 \cdot 29 = 51\,000 \text{ кал.}$$

Тогда кислотой уводится реакционного тепла:

$$90\,100 - 51\,000 = 39\,100 \text{ кал.}$$

Количество кислоты, вытекающей из секции, составит 1347 кг. Теплоемкость кислоты (58,7%-ной) равна 0,639.

Повышение температуры кислоты:

$$\frac{39100}{1347 \cdot 0,639} = 45,5^\circ.$$

Температура кислоты при выходе из секции:

$$45,5^{\circ} + 25^{\circ} = 70,5^{\circ},$$

т. е. температура газа была принята правильно.

Таким образом в газовом холодильнике 2-й секции отводим 51 000 кал.

Для холодильника берем прежнюю конструкцию. Коэффициент нами уже рассчитан и равен

$$K = 8,6$$

(температурные условия в холодильнике аналогичны 1-й секции, ничтожное изменение в составе газа на величине коэффициента не может отразиться).

$$L_2 = \frac{51000}{8,6 \cdot 3,14 \cdot 20 \cdot 3,80} = 0,91 \text{ м}$$

$$S_2 = 0,91 \cdot 80 \cdot 3,14 \cdot 0,06 = 14,0 \text{ м}^2.$$

В холодильнике для кислоты необходимо отвести тепла 39 100 кал.

Начальная температура кислоты . . . 25°

Конечная температура кислоты . . . 70°

Начальная температура воды . . . 16°

Конечная температура воды 26°

Количество охлаждающей воды:

$$Q_{\text{вод}} = \frac{39100}{26 - 16} = 3,9 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Для охлаждения кислоты берут змеевик из хромистой стали с $d = 50/40 \text{ мм.}$

Объемная скорость кислоты в змеевике:

$$v = \frac{1347}{1365 \cdot 3600} = 0,000274 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Линейная скорость:

$$w = \frac{0,000274 \cdot 4}{3,14 \cdot (0,040)^2} = 0,218 \text{ м/сек.}$$

Скорость мы нашли больше, чем $0,1 \text{ м/сек.}$, следовательно, жидкость вязка. Принимаем для коэффициента теплопередачи пленки кислоты, полное ур-ние Нуссельта с учетом двух критериев:

$$\frac{ad}{\lambda} = \psi \cdot \left(\frac{w \cdot d \cdot \gamma}{\eta} \right) \cdot \varphi \cdot \left(\frac{\lambda}{c\eta} \right)$$

где η — вязкость в сантипуазах (для 58%-ной HNO_3 берем $\eta = 1,5$), λ — теплопроводность кислоты, равная $0,7$, c — теплоемкость кислоты, равная $0,639$.

Модулы наших функций:

$$\frac{w \cdot d \cdot \gamma}{\eta} = \frac{0,218 \cdot 0,064 \cdot 1,365}{1,5} = 7,95$$

и

$$\frac{1,5 \cdot c \cdot \eta}{\lambda} = \frac{1,5 \cdot 0,639 \cdot 1,5}{0,7} = 2,05.$$

Этим значениям, модулов на логарифмической диаграмме проф. Фокина соответствуют следующие значения искомых показательных функций:

$$\psi \left(\frac{w \cdot d \cdot \gamma}{\eta} \right) = 52$$

и

$$\varphi \left(\frac{\lambda}{c\eta} \right) = 1,75.$$

Таким образом:

$$\frac{\alpha d}{\lambda} = 52 \cdot 1,75.$$

и

$$\alpha = \frac{52 \cdot 1,75 \cdot 0,7}{0,04} = 1590 \text{ кал./м}^2/\text{час.}$$

Коэффициент теплопередачи водной пленки на поверхности воды рассчитываем по формуле:

$$\alpha_2 = 245 \sqrt{J(t_{\text{ст.}} - t_{\text{водм}})}$$

Температура воды:

$$t_{\text{водм}} = \frac{16 + 26}{2} = 21^\circ.$$

При 21° для воды $\eta = 1$.

Принимая ориентировочно температуру стенки в 30° , будем иметь:

$$\alpha_2 = 245 \sqrt{30 - 21} = 520 \text{ кал./м}^2/\text{час}$$

и

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\frac{1}{1590 \cdot 0,04} + \frac{2,3}{2,45} \lg \frac{0,050}{0,040} + \frac{1}{520 \cdot 0,050}} = \\ &= \frac{1}{0,0157 + 0,00230 + 0,0385} = \frac{1}{0,0565} = 17,7 \\ \Delta t &= \frac{(70 - 26) - (25 - 16)}{2,3 \lg \frac{70 - 25}{25 - 16}} = \frac{39}{2,3 \lg 4,88} = 22,2^\circ \\ L &= \frac{39 \cdot 100}{17,7 \cdot 3,14 \cdot 22,2} = 31,7 \text{ м.} \end{aligned}$$

Поверхность змеевика:

$$S = 31,7 \cdot 3,14 \cdot 0,050 = 4,9 \text{ м}^2.$$

Принимая диаметр витков 1 м, будем иметь число витков:

$$\frac{31,7}{3,14} = 10.$$

Количество реакционного тепла, выделившегося на 9 тарелках 3-ей секции, равно 76030 кал.

Потери тепла наружу:

$$9 \cdot 0,4 \cdot \pi \cdot 2 \cdot 163 = 3680 \text{ кал./час.}$$

Необходимо отвести тепла:

$$76\,030 - 3680 = 72\,350 \text{ кал.}$$

Количество газа на выходе из секции (из 16-й тарелки):

$$120,410 \text{ моль.}$$

Принимая температуру выхода газа из секции в 65° , находим количество уносимого газом реакционного тепла по разности теплосодержаний:

$$(i_{65} - i_{30}) \cdot c = (20,75 - 8,08) \cdot 120,41 \cdot 29 = 43\,800 \text{ кал.}$$

Количество вытекающей кислоты из секции в холодильник:

$$w = 1100 \text{ кг.}$$

Теплоемкость 51,2%-ной HNO_3 составляет:

$$0,653.$$

Повышение температуры вытекающей кислоты:

$$\Delta t = \frac{72\,350 - 43\,800}{1100 \cdot 0,653} = 40^\circ.$$

Тогда температура кислоты на выходе:

$$25 + 40 = 65^\circ.$$

В газовом холодильнике 3-й секции отводим тепла:

$$43\,800 \text{ кал.}$$

$$K = 8,6;$$

$$\Delta t = 22,6^\circ;$$

$$L = \frac{43800}{8,6 \cdot 3,14 \cdot 22,2} = 0,9 \text{ м.}$$

Поверхность охлаждения:

$$S = 0,9 \cdot 3,14 \cdot 0,60 \cdot 80 = 13,6 \text{ м}^2.$$

В холодильнике кислоты отводится тепла:

$$27\,550 \text{ кал.}$$

$$K = 17,7;$$

$$\Delta t = 20,4^\circ;$$

$$S = \frac{28\,550}{17,7 \cdot 3,14 \cdot 20,4} = 25 \text{ м}^2.$$

Поверхность охлаждения:

$$S = 3,14 \cdot 0,050 \cdot 25 = 3,9 \text{ м}^2.$$

Теплота реакции, выделяющаяся в 4-й секции:

$$13\,000 \text{ кал.}$$

Потери тепла наружу:

$$7,04 \cdot \pi \cdot 2 \cdot 153 = 2690 \text{ кал.}$$

Необходимо отвести тепла:

$$13\,000 - 2690 = 10\,310 \text{ кал.}$$

В виду незначительности реакционного тепла, выделяющегося на последних тарелках колонны, не вдаваясь в расчет его, примем, что оно идет на нагрев слабой кислоты. Тогда необходимо поставить змеевик поверхностью 2 м^2 , обеспечивающий отнятие этого тепла.

Таким образом, суммарная поверхность холодильников будет:

Газовые холодильники		Кислотные холодильники	
1-я секция	14,0 м^2	1-я секция	2 м^2
2-я секция	14,0 м^2	2-я секция	4,9 м^2
3-я секция	13,6 м^2	3-я секция	3,9 м^2
41,6 м^2		10,8 м^2	

Суммарная поверхность $52,4 \text{ м}^2$.

Расход воды по газовым и кислотным холодильникам секций.

На газовые холодильники:

$$\frac{52\,800 + 51\,000 + 43\,800}{(26-16) \cdot 1000} = 14,8 \text{ м}^3/\text{час.}$$

На змеевики:

$$\frac{39\,100 + 28\,550 + 10\,310}{(26,0-16) \cdot 1000} = 7,8 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Общий расход воды по абсорбционному отделению

1. На охлаждение:

$$39,1 + 14,8 + 7,8 = 61,7 \text{ м}^3/\text{час}$$

(низкого давления).

2. На питание колонны давления $7,5 \text{ атм.}$:

$$0,231 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Расход производственной воды на 1 т моногидрата:

$$\frac{61,93 \cdot 24}{20} = 74 \text{ м}^3 \text{ на } 1 \text{ т } \text{HNO}_3.$$

Общая холодильная поверхность:

$$69 + 41,6 + 10,8 = 121,4 \text{ м}^2.$$

На 1 т NH_3 сжигаемого в сутки:

$$\frac{121,2}{0,252 \cdot 24} = 20 \text{ м}^2.$$

Примечание. Вследствие производства всех расчетов исключительно по логарифмической линейке цифры не претендуют на точное значение.

КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Кислота даже наиболее высоких концентраций, которую можно получить в современных поглотительных установках, не превышает по содержанию HNO_3 65—67%. Однако, такая кислота считается в промышленности слабой и, например, для процессов нитрации, особенно в производстве взрывчатых веществ и разных продуктов военной промышленности, она не пригодна.

Большинство потребителей требуют азотную кислоту крепостью выше 90%, как наиболее часто применяемую в производстве. В этом отношении азотная кислота, которая получалась старым ретортным способом из натриевой селитры, имела то преимущество перед азотной кислотой, получаемой контактным окислением аммиака, что ее можно было получать непосредственно в виде продукта высокой крепости. Кислота же, получаемая в виде продукта с содержанием от 48 до 67% HNO_3 , в зависимости от методов абсорбции, должна быть так или иначе подвергнута концентрации, что удорожает себестоимость готового продукта и издержки производства.

Крепкую азотную кислоту упариванием или простой дистилляцией получить нельзя.

Крейтон и *Гитес* дают для азотной кислоты различных концентраций следующие температуры кипения:

		Концентрация в %:							
HNO_3		20	30	40	50	60	70	80	90
°C		103,56	108,08	112,58	116,54	120,06	121,06	115,45	102,03

Состав жидкой и газообразной фазы и соответствующие им температуры кипения даны в следующей таблице согласно исследованиям *Паскаля*:

°C	106,5	112,0	118,5	121,5	121,8	121,9
% HNO_3 в жидкой фазе	24,2	33,0	49,8	61,0	55,21	68,4
% HNO_3 в газообразной фазе	2,16	5,9	19,85	41	65,10	68,4
°C	111,5	118,0	112,0	99,0	90,5	85,5
Конц. HNO_3 в жидкой фазе в %	70,1	76,5	80,0	85,2	90,2	96,0
Конц. HNO_3 в газообразной фазе в %	84,0	92,0	97,0	98,0	99,7	99,9

Данные *Паскаля* при графическом их изображении дают кривую, показанную на рис. 166.

Следовательно, при выпаривании или перегонке слабой азотной кислоты в газообразной фазе, мы будем иметь вначале совершенно слабую кислоту. В остающейся же жидкой фазе, как это видно из приведенной таблицы, концентрация кислоты будет постепенно повышаться. Одновременно с повышением концентрации в жидкой фазе будет расти и концентрация HNO_3 и в газообразной фазе. Максимальная концентрация достигается при температуре кипения в 121,9°, при чем при этой температуре как в де-

стильте, так и в остатке неотогнанной кислоты, концентрация достигает максимальной высоты в 68,4%.

Таким образом дальнейшей дестилляцией увеличить концентрацию азотной кислоты как в дестилляте, так и в остающемся остатке неотогнанной кислоты не удается, так как парциальное давление паров воды и паров HNO_3 становятся равными друг другу. Следует полагать, что при такой концентрации образуется прочное молекулярное соединение воды с кислотой.

Если подвергнуть дестилляции кислоту с более высокой концентрацией, чем 68,4%, то наоборот вследствие большого парциального давления паров HNO_3 , нежели паров воды, в газообразной фазе будет находиться более концентрированная азотная кислота, а в жидкой — менее. По мере выпаривания концентрация

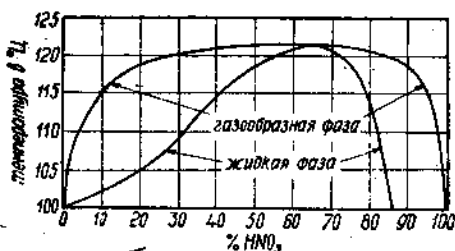


Рис. 166.

от температуры кипения водных растворов HNO_3 и состава жидкой и парообразной фазы при атмосферном давлении выражены графически кривыми диаграммы, представленной на рис. 166.

На основании приведенных данных и диаграммы мы должны прийти к выводу, что получить методом дестилляции кислоту выше 68,4%-ной можно только исходя из кислот с концентрацией выше 68,4%. Для кислоты же с концентрациями меньшими, чем 68,4%, методом дестилляции можно получить кислоту лишь с максимальной крепостью в 68,4%.

Что касается до влияния давления на состав получаемой дестилляцией кислоты, то, как видим из следующих данных, влияние давления не велико.

Давление в мм Hg	% HNO_3	Т. кип.
110	66,8	74,2
360	67,15	89,9
735	68,0	120,5
760	68,2	122,0
1220	68,5	—

Таким образом из всего вышесказанного понятно, что для получения более крепкой азотной кислоты необходимо понизить парциальное давление паров воды. Такое понижение парциального давления можно осуществить, применяя водуотнимающие средства,

какими являются: бисульфат, фосфорная кислота, серная кислота и т. п.

Наиболее применимой вследствие своего промышленного распространения, дешевизны, простоты концентрации и высокой температуры кипения, конечно, является серная кислота, перечисленные свойства которой дают возможность получить концентрированную, почти чистую, без примеси серной, — азотную кислоту. В остатке после отгонки азотной кислоты получается слабая серная кислота, которая для своего концентрирования может быть подверг-

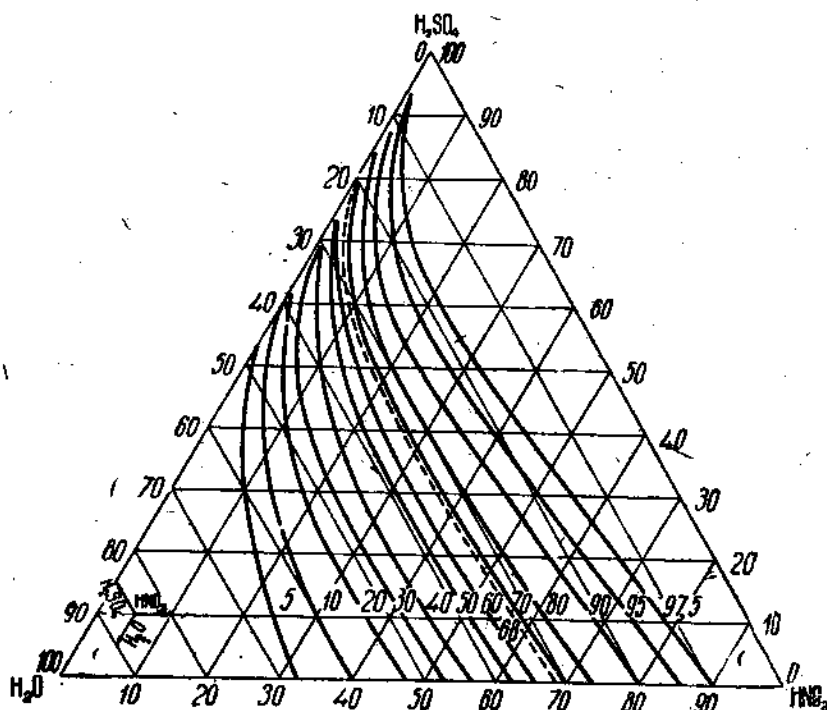


Рис. 167.

нута упарке в аппаратах типа *Кеслера* или в специальных башенных установках или, наконец, путем насыщения ее серным ангидридом в контактных установках. Для процесса концентрации азотной кислоты важным фактором является соотношение берущихся для концентрации серной и азотной кислот. Изучением влияния соотношения серной кислоты и азотной на концентрацию получающихся кислот занимались *Берль, Вебб, Паскаль, Тейлор* и др.

Состав парообразной фазы над тройной смесью HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O показан на диаграмме рис. 167, на котором кривые, расположенные внутри треугольника *Гиббса*, дают % HNO_3 над смесью

состав которой для каждой точки кривой дается отложенными по сторонам треугольника $\%$ H_2SO_4 , $\%$ HNO_3 и $\%$ H_2O .

Из этих кривых видно, что для получения дистиллята не ниже 95% HNO_3 необходимо, чтобы состав исходной смеси колебался бы в следующих пределах:

HNO_3	16—45%
H_2SO_4	65—35%
H_2O	20—21%

Аналогичные соотношения мы получаем и из данных *Галля*, приводимых *Веббом* для различных соотношений HNO_3 и H_2SO_4 для трех различных концентраций.

$\frac{\text{HNO}_3}{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{SO}_4}$	Т. кип. в °Ц	% HNO_3 в дистилляте	Исходные концентрации
5,9	2,4	118,8	74,66	$\text{HNO}_3 = 67,10\%$ с $0,02\%$ N_2O_4 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 96,00\%$
2,42	1,2	117,6	79,72	
1,61	0,81	113,8	84,55	
1,68	0,59	110,0	90,75	
1,00	0,50	101,2	96,80	
0,69	0,33	95,8	96,69	
0,50	0,25	93,0	96,72	
0,40	0,20	88,1	96,74	$\text{HNO}_3 = 33,48\%$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 96,00\%$
1,0	2,00	110,0	18,85	
0,25	0,50	117,6	65,0	
0,17	0,33	118,3	80,89	
0,13	0,25	115,0	89,79	
0,10	0,20	110,0	91,11	
0,08	0,16	109,0	93,39	
1,72	2,0	116,0	42,95	$\text{HNO}_3 = 46,65\%$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 96,00\%$
0,87	1,0	118,3	69,36	
0,50	0,5	116,3	80,07	
0,25	0,33	110,6	92,44	
0,20	0,25	109,0	95,56	
0,18	0,20	103,3	96,45	

Влияние концентраций серной кислоты на точку кипения азотной кислоты и соотношение паров и жидкости даны *Паскалем* (рис. 168—169).

Что касается точек кипения свободных от воды смесей азотной и серной кислот, то они даны в следующей таблице:

% в смеси							
H_2SO_4	33,3	60	75	80	94	86	
HNO_3	66,7	40	25	20	16	4	
°Ц	84,5	93	103,5	108	115	185	

Из этих данных видно, что с повышением в смеси $\%$ H_2SO_4 температура кипения ее значительно повышается.

Зависимость температуры кипения от состава трехкомпонентной смеси HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O при 1 атм. давления дана *Берлем* при

помощи треугольника *Гиббса*, по сторонам которого даны весовые %/о компонентов смеси, т. е. HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O . Кривые для соответствующих температур показывают для каждой их точки соответствующие составы смеси (рис. 170).

Из этой диаграммы видно, что для смеси, имеющей в своем составе 60% весовых H_2SO_4 , 20% HNO_3 и 20% весовых H_2O , температура кипения смеси будет лежать около 123° .

Из способов концентрации, которые в настоящее время применяются, следует остановиться прежде всего на хорошо разработанном и конструктивно правильно выполненном методе *Паулинга*.

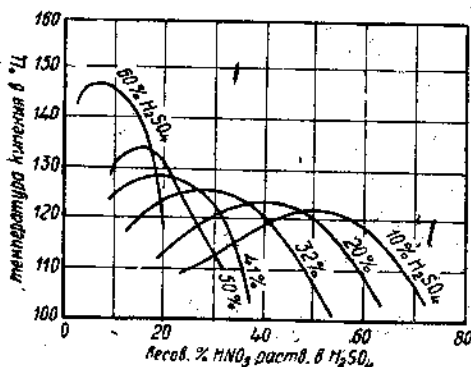


Рис. 168.

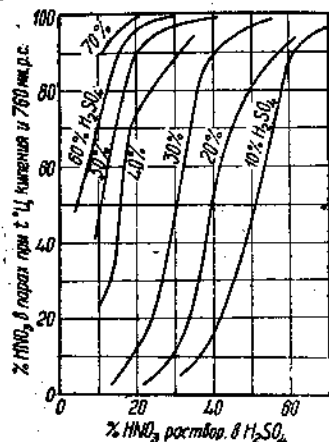


Рис. 169.

Чтобы получить из водной слабой азотной кислоты продукт высокой концентрации с содержанием в 98% и больше HNO_3 , в этом способе применяется для отгонки воды серная кислота с последующей дестилляцией. Этот отгон обычно осуществляется нагреванием смеси в противотоке водяным паром, при чем водяной пар абсорбируется осушительными веществами и теплота конденсации используется для дестилляции газообразной азотной кислоты. Такие установки обычно имеют тот недостаток, что под конец работы получают отгоны слабой азотной кислоты, т. е. получают отдестиллированную азотную кислоту не всю нужной концентрации.

С другой стороны, перегонная аппаратура сильно травится, благодаря чему снова происходят потери азотной кислоты. Для того, чтобы парализовать эти вредные обстоятельства и по возможности уменьшить потери азотной кислоты, приходится применять чрезвычайно большое количество серной кислоты. Кроме того, в таких установках, применяющих, как источник тепла водяной пар, последний поглощается осушающим веществом, которое разжижается, вследствие чего приходится применять большее количество осушающего вещества, чем это было бы нужно для отгонки воды от слабой азотной кислоты.

Найдено, однако, что если сначала возможно больше подогреть концентрируемую кислоту и осушающее вещество (каждое в отдельности), то все эти вредные обстоятельства значительно теряют свое значение, при чем одновременно упрощается аппаратура и повышается производительность установки.

Поэтому целесообразно применять подогрев каждого из компонентов в отдельности до их смешивания, так как при смешивании возникает дальнейшее разогревание за счет тепла, выделяющегося при поглощении воды осушающим веществом.

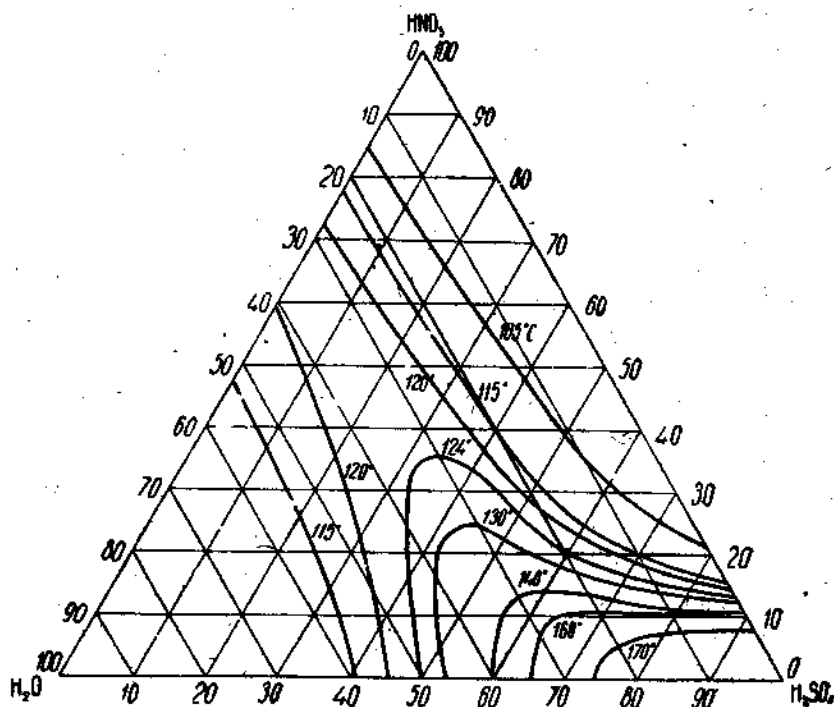


Рис. 170.

При пользовании серной кислотой такое разогревание происходит настолько сильно, что излишки тепла, выделяющиеся при разбавлении серной кислоты, являются достаточными для перегонки азотной кислоты. С другой стороны, подогревая оба компонента, не нужно повышать их температуру до такой степени, чтобы во время смешивания перегонялась большая часть азотной кислоты, так как при этом нельзя избежать образования паров воды, которые выделяются из смеси и в дальнейшем конденсируясь разбавляют перегоняющуюся азотную кислоту. При этом, если горячую смесь в противотоке обрабатывать продуванием воздуха, то отгон азотной кислоты без применения пара происходит легко,

Так как воздух значительно уменьшает парциальное давление кислоты, а тем самым значительно понижает точку кипения смеси, то азотная кислота начинает перегоняться благодаря так называемому самовыпариванию жидкости.

Способ *Паулинга* таким образом состоит в следующем: две весовые части 50%-ной азотной кислоты смешивают с 3 весовыми частями серной кислоты в 66° Вé (92—93%), при чем перед смешением каждую из кислот подогревают до 95—100°.

На каждые 5 кг смеси при смешивании выделяется около 135 больших калорий, так что температура смеси поднимается до 144°. А так как эта смесь кипит при 125°, при чем отгоняется 90%-ная азотная кислота, то нельзя повышать температуру нагревания компонентов выше 125°, так как иначе во время их смешивания происходит слишком сильное выделение водяного пара и закипание смеси с уменьшением крепости отдистиллированной азотной кислоты. Смесь с содержанием в ней 1 объема 50% HNO_3 и 3 объемов 96% H_2SO_4 впускают в колонну тарельчатого типа, вдувая вниз колонны воздух в противотоке со смесью, при этом температура серной кислоты, охлаждаемой воздухом, понижается до 90°, а ее крепость спускается до 70%.

Воздух на своем пути сначала насыщается выходящими парами, но в дальнейшем, встречаясь и приходя в соприкосновение с более крепкой серной кислотой, снова отдает ей воду, насыщаясь парами азотной кислоты, и оставляет колонну в смеси с 98% HNO_3 .

Когда нужно увеличить обезвоживание кислоты, то пары, выходящие из колонны пропускают сквозь подогретую серную кислоту, которая, несмотря даже на температуру в 100°, вследствие своей высокой концентрации, действует как осушающее вещество вполне удовлетворительно, так как давление паров воды, которая может содержаться в ней, не превышает 3 мм ртутного столба, и таким образом конденсирует воду из паров азотной кислоты приходящих с ней в соприкосновение. В концентрационных колоннах тарелочного типа имеется постоянная разность концентраций между кислотой поступающей и кислотой вытекающей, а также имеется постоянная разность температур внизу и вверху колонны. Выделяющиеся пары в нижней части колонны барботируют через стекающую с тарелки на тарелку кислоту и конденсируются на более высоко расположенных тарелках, выделяясь оттуда вновь в более конденсированном состоянии. Поэтому дистиллят концентрационной колонны получается постоянной концентрации, при чем степень концентрации обуславливается исходной смесью. Этот метод дает равномерно идущее производство концентрированной азотной кислоты, обладающее большей скоростью всего процесса, а тем самым

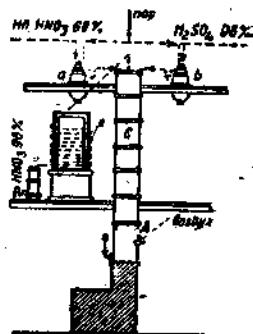


Рис. 171. Концентрационная колонна Паулинга.

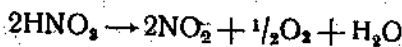
и большой производительностью колонны. В случае если из 70—80% азотной кислоты нужно получить продукт высокой концентрации, то в этом случае или нужно подогревать обе кислоты выше 90° или вместо чистого воздуха применяется смесь воздуха и водяного пара, потому что подогревания кислот недостаточно, чтобы произошла отгонка азотной кислоты.

Хотя такое применение паров воды и является наиболее удобным способом подогрева, однако, все же оно нежелательно, так как при этом отходящая серная кислота разжижается, а, кроме того, для проведения обезвоживания количество серной кислоты значительно увеличивается. Чтобы избежать применения пара, можно воздух перед его поступлением в колонну сначала подогревать, чтобы ввести в процесс нужное количество тепла.

Во всех этих случаях целесообразно смешивать обе кислоты друг с другом вне дистилляционной колонны. Смешение можно производить в чугунном котле и после того, как отдистиллируется определенное количество азотной кислоты, подавать смесь в колонну. В описанном способе вместо воздуха можно применять любой газ, не реагирующий ни с серной, ни с азотной кислотой. Это бывает иногда чрезвычайно желательным, когда нужно впустить в колонну добавочное количество тепла, необходимого для дистилляции. В этом случае в колонну вместо воздуха можно, например, подавать топочные газы.

Помещаемый здесь рис. 171 дает представление о характере и расположении применяемой аппаратуры. Через аппарат *a*, который имеет паровую рубашку, поступает 60—50%-ная азотная кислота. Через такой же самый аппарат поступает и 98%-ная серная кислота. В этих аппаратах кислоты перед смешением подогреваются до 90—95°. Отсюда они подаются в верхнюю часть колонны *C* тарелочного типа, где происходит смешение и разогревание образовавшейся смеси. Смесь течет вниз по тарелкам колонны, причем в патрубок внизу колонны вдувается ток воздуха, идущий навстречу стекающей смеси и барботирующий через кислоту на каждой тарелке. Воздух насыщенный парами азотной кислоты уходит через верхнюю часть колонны и, проходя через холодильник конденсатор *h*, конденсирует пары азотной кислоты, и таким образом освобожденный от нитрозных паров выходит из конденсатора, совсем оставляя систему. У подножья колонны вытекает серная кислота разжиженная поглощенной ею водой, имея температуру около 90° и крепость 63—70%. Производительность колонны около 7 т моногидрата азотной кислоты в сутки при выходе в 97%.

Большую роль как в выходах, так и в рентабельности всего процесса играет крепость отходящей кислоты. При высокой концентрации, при температурных условиях работы колонны и вследствие происходящего в ней частичного разложения HNO_3 , протекающего по уравнению:



происходит образование нитрозилсерной кислоты. Образующаяся нитроза дает очень стойкие соединения при значительных концентрациях H_2SO_4 , которые не разлагаются даже при действии высоких температур, и только при понижении концентрации H_2SO_4 ниже 70–75% можно добиться достаточно полного расщепления нитрозы при продолжительном кипячении.

Но и в этом случае приходится ставить денитратор для разложения оставшейся в кислоте нитрозы, впуская в денитратор пар, значительно увеличивающий скорость выделения из серной кислоты остаточных окислов азота.

Понижение концентрации вытекающей из концентрационной колонны серной кислоты ниже 65% оказывается экономически не целесообразным вследствие сильного возрастания расходов по упариванию самой серной кислоты до 60° Вé и повышенных амортизационных расходов вследствие увеличивающейся коррозии.

Во многих отношениях дальнейшим этапом развития системы *Паулинга* является метод концентрации азотной кислоты *Всехимпрома*, осуществляемым в следующей схеме процесса. Азотная кислота поступает из напорного бака на 3-ю тарелку концентрационной колонны. Серная же кислота из своего бачка поступает на 1-ю тарелку.

Колонна состоит из 17 царг, поставленных друг на друга и стянутых восемью железными стержнями, проходящими с низу до верха. В каждой царге имеется всего один барботер с одним колпаком и переливной трубой. Диаметр колонны 0,845 м и высота 6,8 м. Снизу колонны в отличие от способа *Паулинга* подается острый пар. Выделяющиеся пары азотной кислоты поднимаются кверху колонны, подогревают стекающую кислоту и, увеличивая все больше и больше концентрацию HNO_3 , поступают в холодильник, где азотная кислота конденсируясь стекает в сборник. Серная кислота стекает вниз колонны, а оттуда подается на упарку в специальную концентрационную аппаратуру для серной кислоты. Выделяющиеся окислы азота и продукты разложения HNO_3 образуются вследствие высокой температуры, господствующей в колонне, всего до 3% от исходной кислоты, и вместе с парами азотной кислоты поступают в холодильник, где конденсируется HNO_3 , а окислы азота подаются в специальную абсорбционную установку

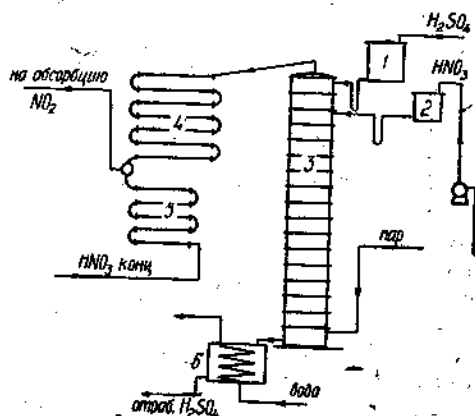


Рис. 172. Схема концентрации HNO_3 Всехимпрома. 1 — напорный бак H_2SO_4 ; 2 — напорный бак HNO_3 ; 3 — концентрационная колонна; 4 — газовый холодильник; 5 — кислотный холодильник; 6 — кислотный холодильник.

или поступают в общий абсорбционный цикл азотно-кислотного производства. Схема концентрационной установки дана на рис. 172.

Производительность рассмотренной здесь колонны 10—12 т HNO_3 , считая на моногидрат, в сутки. Во время работы вверх колонны держится вакуум в 50—70 мм ртутного столба. Температура вверх колонны 95°, внизу 170°. Начальная концентрация серной кислоты 95%, отработанной кислоты — 65—70%. Начальная концентрация азотной кислоты 50—60%, отдистиллированной кислоты — 95%.

Что касается расходных коэффициентов, то на 1 т моногидрата идет:

57%-ной HNO_3 в пересчете на моногидрат	1,033 т
92%-ной H_2SO_4	4,230 т
Энергии электрической	4,22 квч
Пара производственного	0,95 т
Воды для холодильников	80,0 м ³

Готовый продукт имеет концентрацию 96,5% HNO_3 с содержанием 0,4% N_2O_5 .

Пар поступает в колонну под давлением в 2—2,5 атм.

Пуск в ход установки производится при предварительном разогреве колонны вводом в нее серной кислоты и пара, и только тогда, когда температура в колонне поднимется до нужной высоты, начинают подавать в колонну и 50%-ную азотную кислоту.

Колонна построена из ферросилиция, и во избежание потерь тепла в окружающее пространство колонна имеет наружный покров из изоляционного материала.

Что касается работающих в нашем Союзе концентрационных установок *Фришера*, то этот тип концентрационной аппаратуры не внес никаких существенных улучшений в систему *Паулинга*, хотя многие детали *Фришеровской* системы заимствованы из *Паулинговской* установки. Основное стремление *Фришера* сводилось к понижению расхода серной кислоты, при чем это должно было осуществиться благодаря тому, что в колонну пар не вводится непосредственно, и этим не разбавляется кислота, но колонна имеет обогревательную наружную рубашку, по которой и циркулирует глухой пар. По данным *фришеровских* гарантий для получения концентрированной азотной кислоты вместо обычных 5,5 т 95—97%-ной серной кислоты необходимо лишь 2,5 т.

Схема установки дана на рис. 173.

Из этой схемы видно, что пары концентрируемой азотной кислоты, которые выходят из колонны, конденсируются в ферросилициевом холодильнике и из него проходят в дефлегматор, откуда вытекает азотная кислота, поступающая затем в сборник. Нитрозные газы, которые образуются в колонне, поступают в специальный абсорбер, в котором получают 40—42-градусную азотную кислоту, которую можно направить или для орошения в абсорбционную установку или снова подать в концентрационную колонну.

Возле подножья колонны устроен небольшой денитратор, который должен пускаться в ход, когда 70%-ная серная кислота, которая вытекает из колонны, содержит некоторое количество нитрозы, которую в таком случае обрабатывают острым паром. Полученные в денитраторе нитрозные газы поступают в абсорбер, где они превращаются в азотную кислоту. Каждая концентрационная колонна в течение 24 часов может дать 5000 кг концентрированной азотной кислоты с содержанием 95—97% HNO_3 . Из концентрационной колонны серная кислота выходит с содержанием 70—75% H_2SO_4 и концентрируется в специальных аппаратах до 95—97%.

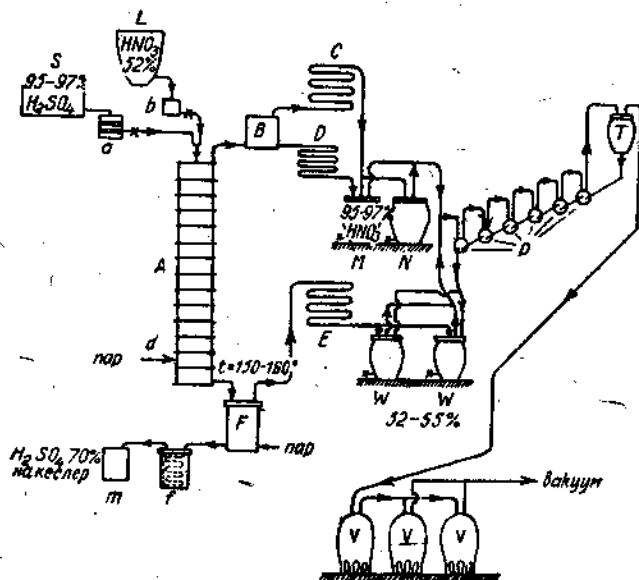


Рис. 173. Схема концентрационной установки Фришера.

после чего ее снова используют для дальнейшей концентрации азотной кислоты.

Концентрационная колонна имеет 15 звеньев. Диаметр звена 860 мм, высота 400 мм. Рис. 174 изображает схематически такое звено.

Как видно из него в каждом звене на тарелке имеется несколько барботеров, сделанных чрезмерно высокими, благодаря чему на каждой тарелке образуется слишком большой слой жидкости.

Денитратор представляет собой свинцовый цилиндр, имеющий диаметр равный 800 мм и высоту 2000 мм.

Дефлегматор имеет $D=700$ мм и $H=1500$. Вакуум в колонне 60 мм ртут. Температура вверху колонны 110—120°, внизу 170°.

Нужно сказать, что концентрационная установка Фришера не оправдала надежд, которые на нее возлагали. Дистилляционная колонна, которую Фришер называет „кохер“, не выдерживает подо-

грева, благодаря недостаточно продуманной конструкции, и кольца-звенья, которые составляют колонну, лопаются. Кроме того, существенным недостатком является неравномерность обогрева стенок колонны, а, следовательно, вследствие этого и неравномерности нагревания смеси, что вызывает повышенный % разложения HNO_3 и серная кислота, выходя из колонны, содержит более 3% окислов азота. Слишком большая крепость вытекающей кислоты ведет при этом к образованию стойкой нитрозы, не поддающейся разложению одной только термической обработкой. И, таким образом, необходима постоянная работа денитратора с использованием острого

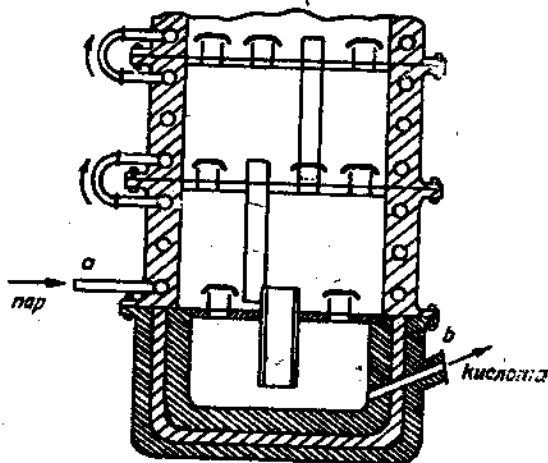


Рис. 174. Низ концентрационной колонны.

пара. Сначала, работая с глухим паром, концентрационная установка давала чрезвычайно скверные результаты.

Денитратор с насадкой из колец *Рашига* тоже не рассчитан на работу установки под вакуумом, и благодаря этому кольца, двигаясь, буквально перемалываются в кашу, засоряющую и забивающую всю коммуникацию. Кроме того, необходимость подсобной работы денитратора привела к тому, что вместо гарантированных 2,5 т серной кислоты против обычных 5,5 т фактический расход кислоты доходит до 7 т.

Выход по HNO_3 хуже, чем во всех других системах и всего лишь равен 90—95%.

В силу несовершенства системы *Фришера* и ее громоздкости она не получила распространения.

Следует также остановиться и на методах концентрации в Американских установках *Парсонса*. Он ставит башню, питаемую крепкой 97%-ной серной кислотой и слабой 50%-ной азотной кислотой, смешиваемых вверху башни в специальном разбрызгивателе, как это показано на рис. 175.

Эта смесь кислот обрабатывается в противотоке острым паром, подающимся снизу башни. Пары дестиллирующей азотной кислоты проходят через соединенный с верхней частью башни трубопровод в конденсационную установку, состоящую из ловушки и конденсатора холодильника. В ловушке образуется бесцветная прозрачная азотная кислота с содержанием 95% HNO_3 , а некоторое количество окислов азота, которые образуются в результате незначительного разложения азотной кислоты в башне, возвращаются в абсорбционную систему азотнокислотной установки.

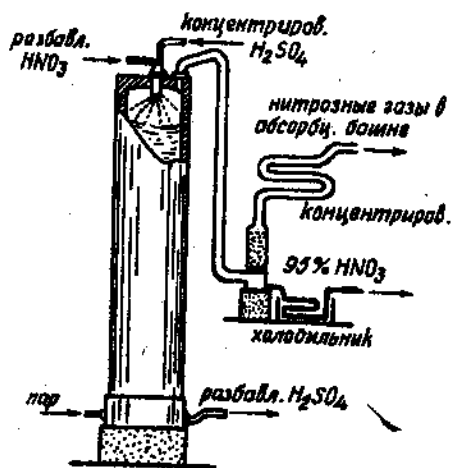


Рис. 175. Концентрационная установка Парсонса.

На дне башни собирается серная кислота с содержанием 66–69% H_2SO_4 . Разжиженная серная кислота из башни поступает в концентратор.

Так как и в установке Парсонса трудно достичь полной денитрации серной кислоты и количественного выхода азотной кислоты, то, прежде чем подать разжиженную серную кислоту для упаривания, ее пропускают через специальный денитратор, где полностью выделяются окислы азота.

Охлажденная азотная кислота, пройдя дополнительный кислотный холодильник, поступает в сборник, представляющий резервуар из хромовой стали, если необходимо получать чистую азотную кислоту. Если же из нее готовятся нитрационные смеси, то резервуары делаются из обыкновенной стали.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1) Ададуров И. Виробництво нітратової кислоти. 1930 р.
- 2) Ададуров И. Е. и Вайншенкер Р. Я. Неплатиновые катализаторы для производственной кислоты. Укр. Хем. Жур. Т. V, 1, 1, 1930.
- 3) Ададуров И. и Вайншенкер Р. Контактующая способность окислительная и окиси олова при контактном окислении аммиака. Жур. Прикл. Хим. IV, 2—3, 183, 1931.
- 4) Ададуров И. Е. и Соколова Т. И. Зависимость между степенью каталитического разложения и окисления аммиака при одних и тех же катализаторах. Жур. Прикл. Хим. IV, 2—3, 191, 1931.
- 5) Ададуров И. Е. Теория окисления аммиака на платиновом катализаторе. Жур. Хим. Пром. 2 1933.
- 6) Ададуров И. Е. и Атрощенко В. И. Неплатиновые катализаторы для производства азотной кислоты (Хромовые катализаторы) Жур. Прикл. Хим. т. VI, вып. 6, 1933.
- 7) Ададуров И. Е. и Атрощенко В. И. Установка для производства окислов азота при башенных и камерных системах производства серной кислоты. Химстрой 3, 1933.
- 8) Andrussow. Ueber die katalytische Ammoniakoxydation. Ztsch. ang. Ch. 9, 321, 1926.
- 9) Andrussow L. — Ueber die katalytische Ammoniakoxydation. Ztsch. f. ang. Ch. 40, 166, 1926; 59, 458, 1927; 60, 536, 1927.
- 10) Андреев И. И. Исследования в области азотных соединений, 1922.
- 11) Будников П. П. Химическая технология минеральных веществ, 1927.
- 12) Abel E. Probst, Wein J. О равновесии между NO , NO_2 , N_2O_3 . Ztsch. f. Elektroch. 35, 712, 1929.
- 13) Боресков Г. К. Вычисление скорости контактного окисления аммиака. Жур. Пр. Хим. 2, 162, 1932.
- 14) M. Bodenstein. Теория каталитического окисления аммиака. Ztsch. f. ang. Ch. 40, 174, 1927.
- 15) M. Bodenstein-Linder. Окисление окиси азота. Ztsch. phys. Ch. 100, 1922.
- 16) Bodenstein. Скорость окисления окиси и двуокиси азота. Ztsch. f. Elektroch. 24, 183, 1918; Ztsch. f. ang. Ch. 51, 145, 1918.
- 17) Burdick & Freed. Определение константы равновесия между окислами азота и водой. J. Am. Ch. Soc. 43, 518, 1921.
- 18) Вебб Г. У. Окислы азота, поглощение и переработка их. 1931. см. также J. Soc. Chem. Ind. 40, 265, 1921.
- 19) Waeser B. Stickstoffindustrie 1924.
- 20) Waeser B. Die Luftstickstoffindustrie 1927.
- 21) Колосов А. К. Контактное производство азотной кислоты.
- 22) Лукьянов П. М. Курс химической технологии минеральных веществ. Часть 1. Производство минеральных кислот. 1931.
- 23) Partington J. & Parker L. The Nitrogen Industry 1922.
- 24) Маляревский В. И. Исследование процесса контактного окисления аммиака. Жур. Хим. Пром. 1—3, 1925.
- 25) Fauser G. Производство концентрированной азотной кислоты окислением под давлением. Жур. Хим. Пром. 15, 1928.
- 26) Fauser Giacomo. Nitric acid produced from ammonia by modified pressure system. Chem. & Metall. Eng. 604, 1930, X.
- 27) Fauser Giacomo. Concentrated nitric acid by direct synthesis. Chem. & Metall. Eng. 430, VIII, 1932.
- 28) Parsons I. Ind. Eng. Chem. 11, 541 и след. 1919.
- 29) Маляревский В. И. и Папков В. В. Производство азотной кислоты из окислов азота под давлением. Ж. Х. Пр. 4, 1928.
- 30) Либинсон И. М. Интенсификация производства азотной кислоты. Ж. Х. Пр. 1, 1929.

- 31) Маляревский В. И. Исследование процесса контактного окисления аммиака. Украинск. Хим. Журн. 1 т., кн. 4. 1925.
- 32) Торсуев Н. Окисление аммиака в присутствии водяного пара. Жур. Хим. Пр. 5—6, 324, 1930.
- 33) Либинсон И. М. Современные теории окисления аммиака. Жур. Хим. Пр. 4, 323, 1931.
- 34) G. A. Perley J. Ind. Eng. Chem. 12, 5, 119 (1920).
- 35) Neuman B. & Rose. Окисление аммиака. Ztsch. f. ang. Ch. 33, 41, 922, 1930.
- 36) Lilienroth F. Метод окисления аммиака. Журн. Хим. Пр. 13, 926, 1930. Chem. Met. Eng. 19, 208 (1920).
- 37) Alvin, Alben, Compbell J. Ind. Eng. Chem. 11, 468 1919.
- 38) Фокин Л. Ф. Синтез аммиака 1932.
- 39) Yee J. a. Emmett P. Отравление платинового катализатора при окислении аммиака. Ind. Eng. Chem. 23, 1090, 1931.
- 40) Taylor G., Chilton T., Haudforth. Производство азотной кислоты окислением аммиака. Ind. Eng. Chem. 8, 860, 1931.
- 41) Franck K., Doring. G. B. Вязучатость смесей аммиака с воздухом и кислородом. Ztsch. f. ang. Ch. 44, 273, 1931.
- 42) Yee J. Конвертор для окисления аммиака посредством чистого кислорода. Industr. and Eng. Chem. 11, 1929, а также Жур. Хим. Пр. 2—3, 208, 1930.
- 43) Nagel A. Окисление аммиака на неплатиновых катализаторах. Жур. Хим. Пр. 7, 1650, 1930.
- 44) Pascal P. Synthèses et catalyses industrielles, 1925.
- 45) Jorissen & Ongklehong. Пределы взрывчатости смесей аммиака с воздухом и кислородом. Rec. Trav. Chim. 45, 162 (1926).
- 46) Hasch & Patrick. Скорость окисления окиси азота. J. Am. Ch. Soc. 47 1201, 1925.
- 47) Verhoek & Daniels. Изменение константы равновесия реакции полимеризации двуокиси азота. J. Am. Ch. Soc. 53, 1260, 1931.
- 48) Lewis & Edger. J. Am. Ch. Soc. 33, 292, 1911.
- 49) Оргхим [изд.]. Производство минеральных кислот 1931.
- 50) Raschig. Schwefel-und Stickstoffstudien 1924.
- 51) Raschig. Ztsch. f. angew. Chem. 17, 1398, 1777; 18, 1281 1904; 18, 67, 1905; 19, 807, 857, 881. 1906; 20, 694, 1713, 1907.
- 52) Lunge & Berl. Ztsch. f. angew. Chem. 19, 861, 717; Chem. Ztg., 232, 1919.
- 53) A. Sanfourche. Bull. Soc. Chimique XXV стр. 633, 1919. A. Sanfourche. Bull. Soc. Chimique XXXI стр. 1248, 1922.
- 54) Partington & Parker. J. Soc. Chem. Ind., 38, 75, 1919.
- 55) Каржавин. Расчеты по азотной кислоте. Изд. на стеклоглафе.
- 56) Эпштейн. Химия и технология азотных удобрений. Записки отпечатаны на стеклоглафе.
- 57) Кирпичников С. и Шаров П. Расходные коэффициенты и основные показатели по хим. производствам, 1931.
- 58) Мирклин и Глазова. О взаимодействии окислов азота с щелочами (Оргхим).
- 59) Марголис и Смирнова. Окисление аммиака кислородом в присутствии нитрозных газов (Института азота).
- 60) Марголис и Дубовицкий. Окисление аммиака кислородом в присутствии паров воды (Институт азота).
- 61) Сапожников А. Азотная кислота и селитра 1917. См. Ж. Ф. Х. О. XXXIII, 505, 1901, а также 32 и 37.
- 62) Tantoll. Ch. Ind. 4, 1927.
- 63) Jolibois P. & Sanfourche. C. R. 168, 235, 307, 1919.
- 64) Lunge & Berl. Ztsch. ang. Ch. 19, 807, 1907.
- 65) Raschig. Ztsch. ang. Ch. 18, 281, 1905 & 20, 694, 1907.
- 66) Hasche & Patrick. W. Am. Soc. 47, 1201, 1925.
- 67) Klaudy. Ztsch. Elektroch. 12, 547, 1906.
- 68) Jellinek K. Ztsch. Elektroch. 13, 303, 1907.

- 69) Uchida. J. Ch. Ph. 30, 1297, 1926.
 - 70) Schleephake. Ztsch. ang. Ch. 43, 302, 1900.
 - 71) White. J. Ch. Soc. 1922.
 - 72) Maxted. J. Ch. Ind. 35, 777, 1917.
 - 73) Kreiton & Gicens I. Frankl. Inst. 1916, 179, 161.
 - 74) Pascal. Ann. Chim. 1921, 15, 123.
 - 75) Berl & Samtleben, Ztsch. angew. Chem. 35, 201, 1922
 - 76) Gall, Ztsch. f. angew. Chem. 1921 34, 168.
 - 77) Паулинг. нем. пат. 29 921.
-

Редактор В. С. Гуляев.

Техн. редактор Б. П. Спиро.

Тираж 4000. Сдано в набор 28/VIII 1934 г. Подп. в печ. 3/I 1935 г. Формат бумаги 62 X 94. Авторск. лист. 25,2. Бумажн. лист. 11¹/₁₆. Печата. знак, в бум. листе 92160. Заказ № 1025. Ленгорлит № 20386. Выход в свет январь 1935 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеевко, 10.

СОДЕРЖАНИЕ

От автора	стр 3
Введение	4
Методы окисления аммиака в азотную кислоту	6
Некоторые исторические данные	8
Каталитическое действие платины	10
Влияние состава газовой смеси и физических факторов на процент превращения на платиновой сетке	21
Теория контактного окисления аммиака на платиновой сетке	35
Контактные яды для платиновых катализаторов	51
Системы контактных аппаратов с платиновым катализатором	58
Основные принципы расчетов контактных аппаратов	76
Оптимальное время соприкосновения и число сеток	115
Возможные способы утилизации окислов азота	127
Методы получения азотной кислоты из окислов азота	141
Окисление окиси азота	144
Абсорбция окислов азота и получение азотной кислоты	170
Основные факторы влияющие на протекание абсорбции	178
Поглощение хвостовых газов	209
Практическое осуществление башенных систем	215
Расчет башенной установки	235
Другие системы поглотительных установок	252
Производство азотной кислоты под давлением	258
Расчет абсорбционной системы установки, работающей по методу Дюпона	278
Концентрация азотной кислоты	339
Использованная литература	352