**02.06.2020**

**Изучить лекцию по технологическим схемам производства азотной кислоты - самостоятельно (краткий конспект прилагается), а также учебник Мельников Е.Я стр 146-162 . Выполнить самостоятельную работу (прилагается ниже) в срок до 15.06.2020 Не все прислали расчет теплового баланса получения аммиачной селитры (Санникова, Кушева, Чемисов, Селеткова, Кричевских, Сиволап) – прошу направить, это заключительная контрольная по теме «Минеральные соли»- до 03.06 – иначе не аттестация . Ответы направляем на адрес :** Ruzich-Irina@yandex.ru, указываем дату, тему, группу, фамилию всем необходимо получить аттестацию за май.

**Урок 4\60**

**Самостоятельная работа:**

**1 Свойства азотной кислоты**

**2 Какие катализаторы используют, их эффективность**

**3 Какая из схем , на ваш взгляд, более приемлема в промышленности, опишите ее**

**4 Способы очистки хвостовых газов при производстве неконцентрированной азотной кислоты**

**Технологическая схема производства азотной кислоты комбинированным методом. Режим работы основного оборудования**

****

1 – комбинированный аппарат для очистки воздуха;

2 – смеситель;

3 – вентилятор;

4 - холодильники –промыватели нитрозных газов;

5 теплообменники;

6 – аппарат для смешения хвостовых нитрозных газов с аммиаком;

7 – реактор для восстановления хвостовых нитрозных газов;

8 - абсорбционная колонна;

9 – выхлопная труба;

10 – газотурбинный агрегат;

11 – контактные аппараты;

12 – котлы –утилизаторы;

13 – фильтр для аммиака;

14 – окислительный объем;

15 – подогреватель хвостовых нитрозных газов;

16 – отбелочная башня;

17 – холодильники.

На рисунке приведена технологическая схема получения 40-50 % кислоты комбинированным методом производства. Она основана на окислении аммиака , проводимом при атмосферном давлении и на абсорбции оксидов азота, осуществляемой под давлением 3,5 Мпа. Схема отличается высокой степенью конверсии , низким расходом платиноидного катализатора. А также простотой управления процессом.

Аммиачно-воздушная смесь, содержащая 10-11 % **НN3** подается в теплообменник, где нагревается до 90-100 С нитрозными газами, поступающими из котла утилизатора (**12**). В картонном фильтре, расположенном в верхней части контактного аппарата, подогретая аммиачно –воздушная смесь проходит дополнительную очистку, и поступает в контактный аппарат (**11**). Здесь при атмосферном давлении и температуре 800-840 С аммиак окисляется с образованием **NО** паров воды. Для использования тепла реакции окисления аммиака нитрозные газы проходят котел утилизатор (**12**), где образуется пар с температурой 450 С и давлением 3.8 -4 Мпа, в результате чего температура нитрозного газа снижается до 170 С. Далее нитрозный газ охлаждается в теплообменнике **(5**), отдавая тепло аммиачно – воздушной смеси. При температуре 110-120 С нитрозный газ поступает в холодильники –промыватели барботажного типа (**4**), где одновременно с охлаждением нитрозных газов происходит конденсация водяных паров. Помимо образования воды в результате окисления **НN3** водяные пары вносятся также в систему с воздухом, поступающим на окисление аммиака. Одновременно с охлаждением газа в холодильнике промывателе происходит частичное окисление **NО** в **NО2,** с образованием 25-30 % азотной кислоты. Нитрозные газы, поступающие в нижнюю часть холодильника (**4**), проходят слой образующего конденсата **НNО3** и отмываются от нитрит – нитратных солей аммония, образующихся в результате проскока аммиака в нитрозный газ. После холодильников – промывателей **(4**) нитрозные газы сжимаются в турбокомпрессоре (**10**) и направляются на окисление в полую башню (**14**). В результате окисления **NО** в **NО2** нитрозные газы нагреваются от 110-120 С до 320 С . Выделяющееся тепло реакции окисления используется для нагревания хвостовых нитрозных газов после абсорбционной колонны, направляемых на каталитическое восстановление до **N2.** После окислительного объема нитрозные газы охлаждаются от 320 С до 35-37 С в теплообменнике (**15**) и поступают вниз абсорбционной колонне (**8**). Для орошения абсорционной колонны на верхнюю тарелку подают паровой конденсат. Концентрация образующейся азотной кислоты по мере перетекания с тарелки на тарелку постепенно увеличивается за счет поглощения оксидов азота, идущей ей на встречу. Кислота по выходе из абсорбера содержит растворенные оксиды азота , которые удаляются из нее в отбелочной башне (**16**). Хвостовые газы нагреваются в теплообменнике (15) до 260-280 С , смешиваются с аммиаком и поступают в реактор (7), где на катализаторе происходит восстановление оксидов до азота:

**4НN3+6NО=5N2+6Н2О**

**8 НN3+6NО2=7N2+12 Н2О**

**Производство азотной кислоты по схеме АК-72**

В основу схемы АК-72, разработанной в СССР, положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов под давлением 0,42-0,47 МПа и абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1--1,26 МПа; продукция выпускается в виде 60%-ной HNO3. Первый агрегат АК-72 мощностью 380 тыс. т/год был пущен в 1976 г.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рисунке



 1 - ресивер;

2 - испаритель;

3, 24 - фильтры;

4, 15 - подогреватели;

5 - рекуперационная турбина; 6 - реактор каталитической очистки;

7 - смеситель;

8 - топочное устройство;

9 - продувочная колонна;

10 - абсорбционная колонна,

11, 14 - водяные холодильники;

12, 23 - компрессоры;

13 - газовый промыватель;

16, 18 - холодильники нитрозных газов;

17 - деаэрационная колонна;

19 - котел-утилизатор;

20 - контактный аппарат;

21 - барабан с сепарационным устройством;

 22 - смесительная камера;

25 - труба для забора воздуха

Воздух забирают из атмосферы через трубу (**25**), очищают от пыли в фильтре (**24**), сжимают воздушным компрессором 23 до 0,42 МПа и, разделив на два потока, подают в контактный аппарат и подогреватель аммиака. Жидкий аммиак (парожидкостная смесь) через ресивер (**1**) поступает в испаритель (**2**), где испаряется при 10-16 °С и давлении 0,6 МПа.После испарителя газообразный аммиак очищают от масла и механических примесей в фильтре (**3**) и направляют в подогреватель аммиака (**4**), где он нагревается до 80-120 °С воздухом. Очищенный воздух и аммиак поступают в смесительную камеру (**22**) контактного аппарата (**20)**. Образующаяся аммиачно-воздушная смесь содержит 9,6-10,0% NH3. Пройдя тонкую очистку в фильтре, встроенном в контактный аппарат, аммиачно-воздушная смесь поступает на двухступенчатый катализатор, состоящий из трех платиноидных сеток и слоя неплатинового катализатора. Нитрозные газы при температуре 840-860 °С поступают в котел-утилизатор (**19**), расположенный под контактным аппаратом, где за счет их охлаждения получают пар давлением 40 МПа с температурой 440 °С. Котел питают химически очищенной водой, деаэрированной в колонне (**17**). Деаэрированная вода проходит теплообменник (**16**), где нагревается нитрозными газами до 150 °С, экономайзер **(18**) и затем поступает в барабан котла-утилизатора **(21).** Нитрозные газы после котла-утилизатора охлаждаются в экономайзере (1**8**,) отдают свою теплоту в подогревателе (**15**) и затем поступают в водяной холодильник (**14**) для дальнейшего охлаждения до 55 С. При охлаждении нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием 40-45%-ной азотной кислоты, которая подается в газовый промыватель (**13**). Сюда же поступают нитрозные газы. В промывателе происходит одновременно с охлаждением промывка нитрозных газов от нитрит-нитратных солей и дальнейшая конденсация азотной кислоты. Кислота из нижней части промывателя подается в абсорбционную колонну **(10**), а нитрозные газы сжимаются в компрессоре (**12)** до 11-12,6 МПа, нагреваясь при этом до 210-230 °С. После сжатия нитрозные газы охлаждают в холодильнике 16 до 155-165 °С. в холодильнике **(11**) второй ступени до 60-65 °С и подают в абсорбционную колонну 10. На тарелках колонны расположены земеевики для охлаждения кислоты. Сверху в колонну поступает паровой конденсат (Н2O) с температурой не выше 40 °С. Снизу колонны выводится 58-60%-ная азотная кислота; она поступает в продувочную колонну **(9**) для удаления растворенных в ней оксидов азота и далее направляется в хранилище. Отходящий газ из абсорбционной колонны нагревается в подогревателе (топочном устройстве) **(8**), смешивается в смесителе (**7**) с природным газом и подогретый до 480 °С направляется на каталитическую очистку от оксидов азота в реактор. Катализатором очистки служит алюмопалладиевый катализатор АПК-2. После каталитического разложения выхлопные газы, содержащие до 0,008% оксидов азота при температуре 750 °С, поступают в рекуперационную турбину (**5**), входящую в состав газотурбинного агрегата. Здесь тепловая энергия выхлопных газов преобразуется в механическую с одновременным снижением давления газа до 0,95-1,05МПа. Энергия, вырабатываемая в газовой турбине, используется для привода компрессоров **12** и **23** (нитрозного и воздушного).

**Производство концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из оксидов азота.**

Прямой синтез HNО3 основан на взаимодействии жидких оксидов азота с водой и газообразным кислородом под давлением до 5 МПа по уравнению

**2N2O4 + O2 + 2H2O > 4HNO3**

100%-ный диоксид азота при атмосферном давлении и температуре 21,5 °С полностью переходит в жидкое состояние. При окислении аммиака полученный **NO** окисляется в **NO2**, содержание которого в газовой смеси составляет около 11%. Перевести диоксид азота такой концентрации в жидкое состояние при атмосферном давлении не представляется возможным, поэтому для сжижения оксидов азота применяют повышенное давление. Концентрирование азотной кислоты с помощью водоотнимающих веществ. Получить концентрированную азотную кислоту перегонкой разбавленной кислоты невозможно. При кипении и перегонке разбавленной азотной кислоты ее можно упарить лишь до содержания 68,4 % HNO3 (азеотропная смесь), после чего состав перегоняемой смеси не изменится .В промышленности перегонку разбавленных водных растворов азотной кислоты осуществляют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов и др.). Применение водоотнимающих веществ дает возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98%-ная HNО3.

Технологическая схема концентрирования азотной кислоты с применением серной кислоты показана на рисунке



1, 4 - напорные баки для азотной и серной кислоты;

2 - контрольные фонари;

3 - испаритель разбавленной азотной кислоты;

5 - коробка для регулировании подачи кислоты;

6 - концентрационная колонна,

7 - холодильник конденсатор;

8 - холодильник кислоты, циркулирующей в башне;

 9 -вентилятор:

10 - поглотительная башня;

11 - сборник;

12 - насос;

13 - холодильник концентрированной азотной кислоты,

14 - холодильник отработанной серной кислоты

Разбавленная азотная кислота из напорного бака (**1)** подается в колонну (**6)** через два расходомера (**2)**, включенные параллельно. Один поток кислоты проходит в испаритель (**3)** и подается в виде смеси жидкости и пара на 10-ю тарелку колонны (**6)**, другой поток без подогрева поступает на вышележащую тарелку. Серная кислота из напорного бака (**4**)через регулятор (**5)** подается в верхнюю часть колонны (**6)** выше ввода холодного потока азотной кислоты. В нижнюю часть колонны вводится острый пар, при нагревании которым из тройной смеси начинает испаряться азотная кислота. Пары азотной кислоты при температуре 70-85 °С, поднимаясь вверх, выходят через штуцер в крышке колонны и поступают в холодильник-конденсатор (**7)**. В этих парах имеются примеси оксидов азота и воды.В холодильнике-конденсаторе пары азотной кислоты при температуре около 30 °С конденсируются с образованием 98-99%-ной HNО3, при этом оксиды азота частично поглощаются этой кислотой. Концентрированная азотная кислота, содержащая оксиды азота, направляется на две верхние тарелки и проходит их последовательно, причем оксиды выдуваются из раствора парами азотной кислоты, поступающими в конденсатор (**7)**. Несконденсировавшиеся пары азотной кислоты и выделившиеся оксиды азота направляют на абсорбцию в башню (**10)**, орошаемую водой. Полученная 50%-ная кислота поступает в сборник (**11)** и вновь направляется на концентрирование. Концентрированную азотную кислоту после охлаждения направляют на склад готовой продукции. Отработанная серная кислота, содержащая 65-85% H2SO4, поступает на концентрирование. При концентрировании азотной кислоты с применением 92-93%-ной серной кислоты расход последней значительно сокращается при подаче на концентрирование 59-60%-ной HNO3 вместо 48-50%-ной. Поэтому в некоторых случаях выгодно проводить предварительное концентрирование 50%-ной HNO3 до 60%-ной путем простого упаривания. Большим недостатком концентрирования азотной кислоты с помощью серной кислоты является высокое содержание паров и тумана H2SO4 в выхлопных газах после электрофильтров (0,3-0,8 г/м3 газа). Поэтому серную кислоту заменяют, например, нитратом магния или цинка.