ЛЕКЦИЯ 15

Производство концентрированной азотной кислоты

Производство концентрированной азотной кислоты осуществляется двумя методами:

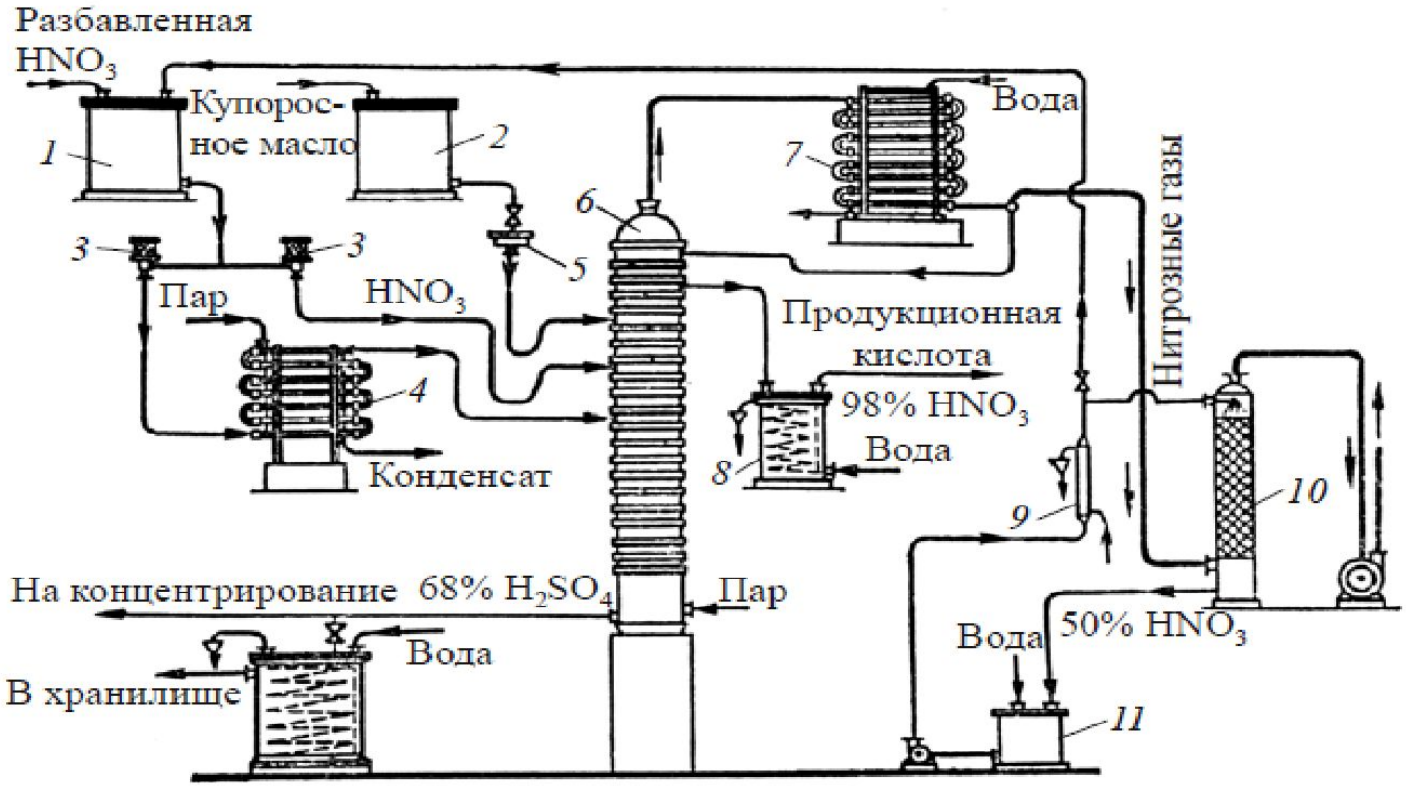
- выпаркой разбавленных растворов HNO_3 в присутствии водоотнимающих средств;
- прямым синтезом из жидкого 100%-го тетроксида азота.

Концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты

- Азотная кислота образует с водой азеотропную смесь при концентрации 68,4%. Температура кипения азеотропной смеси составляет 121°С. Поэтому простая дистилляция разбавленных растворов HNO3 позволяет сконцентрировать ее только до состава азеотропной смеси. Для получения более концентрированных растворов процесс выпарки необходимо осуществлять в присутствии водоотнимающих средств; протекает реакция:

  $HNO_3 \cdot nH_2O + H_2SO_4 = HNO_3 + H_2SO_4 \cdot nH_2O$.
- При нагревании таких смесей в паровую фазу будет переходить 100%-ная азотная кислота. После конденсации паров можно получить концентрированную азотную кислоту вплоть до чистой 100%-ной HNO_3.

Схема установки для концентрирования разбавленной азотной кислоты с помощью серной кислоты



1 – напорный бак азотной кислоты; 2 – напорный бак серной кислоты; 3 – расходомеры азотной кислоты; 4 – испаритель азотной кислоты; 5 – расходомер серной кислоты; 6 – концентрационная колонна; 7 – холодильник-конденсатор; 8 – сборник онцентрированной азотной кислоты; 9 – холодильник; 10 – абсорбционная колонна; 11 – сборник слабой азотной кислоты

Прямой синтез концентрированной азотной кислоты

Физико-химические основы метода

- В основе прямого синтеза азотной кислоты лежит взаимодействие жидкого тетраоксида N_2O_4 (ж) с водой H_2O и газообразным кислородом O_2 под давлением 5МПа при температуре 90 °С:

  $N_2O_{4ж} \leftrightarrow 2NO_{2р} - 56{,}9кДж$

  $2NO_{2р} + H_2O_ж = HNO_3 + HNO_{2р} + 74{,}8кДж$

  $3HNO_{2р} \leftrightarrow HNO_{3р} + H_2O_ж + 2NO_г - 75{,}9кДж$

  $2HNO_{2р} + O_{2г} \leftrightarrow HNO_{3ж} + 8{,}96кДж$

  $2NO_г + O_{2г} \leftrightarrow 2NO_{2г} \leftrightarrow N_2O_{4ж} + 202{,}7кДж$

- Суммарная реакция этого процесса:

  $2N_2O_{4ж} + 2H_2O_ж + O_{2г} \leftrightarrow 4HNO_{3ж} + 78{,}8кДж$

- Для выделения 100%-го NO_2 из нитрозного газа используют его способность растворяться в концентрированной азотной кислоте с образованием нитроолеума состава $HNO_3 \cdot nNO_2$. При последующем разложении нитроолеума образуется концентрированная азотная кислота HNO_3 (98–99%) как товарный продукт и концентрированный диоксид азота NO_2, сжижаемый при охлаждении в тетраоксид азота $N_2O_{4ж}$:

  $HNO_3 \cdot nNO_2 = HNO_3 + nNO_2$
- В этих условиях возможно получение азотной кислоты с концентрацией 98–99%.

- Для получения концентрированной азотной кислоты необходимо выделить чистый тетроксид азота из нитрозных газов. Эта задача может быть решена путем полного окисления NO до NO_2 и охлаждения нитрозных газов до температуры конденсации N_2O_4 (температура кипения N_2O_4 составляет 21 °С, температура кристаллизации –10 °С). Однако нитрозные газы наряду с оксидами азота содержат большое количество водяного пара, образующегося по реакции

  $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$.
- При окислении NO и охлаждении нитрозных газов происходят реакции:

  $4NO + 2O_2 = 4NO_2$;

  $4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$.
- Суммарная реакция образования азотной кислоты описывается следующим уравнением:

  $4NH_3 + 8O_2 = 4HNO_3 + 4H_2O$.

- Окисление NO до NO_2 происходит в незначительной степени и образующийся конденсат содержит 2–3% HNO_3. Следовательно, потери оксидов азота с конденсатом избыточного водяного пара незначительны. После выделения избыточного водяного пара проводят окисление NO до NO_2. При получении концентрированной азотной кислоты этот процесс осуществляют в две стадии. На первой стадии в качестве окислителя используется кислород, содержащийся в нитрозных газах, а на второй стадии – концентрированная азотная кислота по реакции

  $NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O$.
- Это связано с тем, что достичь полного окисления NO до NO_2 кислородом практически невозможно, так как по мере протекания реакции концентрация NO сильно уменьшается и скорость окисления падает.

- Следующей стадией является выделение жидкого тетроксида азота из окисленных нитрозных газов путем их охлаждения. Минимальная температура, до которой можно охлаждать нитрозные газы, составляет –10 °С, так как при этой температуре тетроксид азота кристаллизуется и затвердевает. Однако при охлаждении окисленных нитрозных газов до температуры –10 °С конденсация N_2O_4 не происходит. Для того чтобы сконденсировать N_2O_4 из нитрозных газов, необходимо максимально повысить концентрацию NO_2 в газовой фазе вплоть до 100%.
- Эта проблема решается путем абсорбции NO_2 из окисленных нитрозных газов концентрированной азотной кислотой по реакции

  $HNO_3 + nNO_2 \leftrightarrow HNO_3 \cdot nNO_2 + Q.$

- Для получения концентрированной азотной кислоты жидкий N2O4 смешивают с водой при массовом соотношении N2O4 : H2O, равном (6,2–7,5) : 1, и полученную смесь направляют в автоклав, в который нагнетается кислород под давлением 4–5МПа. При этом в автоклаве при температуре 60–80 °С происходит реакция

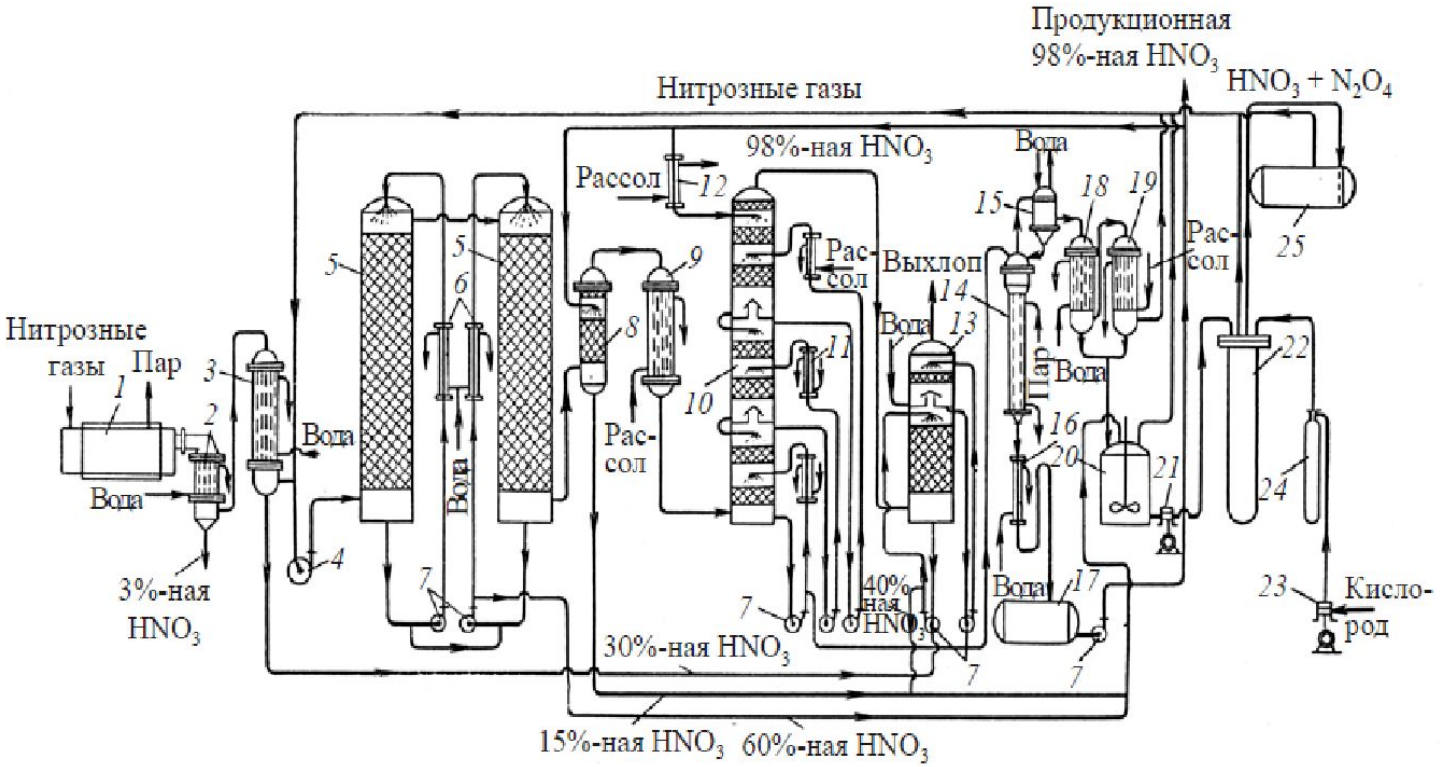
$2N_2O_4 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$.

- Поскольку в реакционной смеси присутствует большой избыток тетроксида азота, то продуктом реакции является не азотная кислота, а нитроолеум $HNO_3 \cdot nNO_2$. Для получения азотной кислоты нитроолеум направляется в отбелочную колонну, где при температуре 80 °С происходит десорбция NO_2, который возвращается в процесс. Образовавшаяся 100%-ная азотная кислота делится на два потока – часть азотной кислоты выпускается в качестве готового продукта, а вторая часть возвращается в технологический процесс на стадии доокисления оксида азота (II) и на абсорбцию NO_2.

Технология получения концентрированной азотной кислоты прямым синтезом

- Производство концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза состоит из следующих стадий:
  - окисление аммиака воздухом под атмосферным давлением;
  - охлаждение нитрозных газов в скоростных холодильниках с выделением избыточного водяного пара;
  - окисление NO кислородом, содержащимся в нитрозных газах;
  - доокисление NO концентрированной азотной кислотой;
  - абсорбция NO_2 из нитрозных газов концентрированной азотной кислотой с образованием нитроолеума;
  - десорбция NO_2 из нитроолеума;
  - конденсация N_2O_4 при охлаждении;
  - смешение жидкого N_2O_4 с разбавленными растворами HNO_3, образующимися на различных стадиях процесса при массовом соотношении N_2O_4/H_2O, равном 6,2–7,5;
  - взаимодействие N_2O_4 с водой и кислородом в автоклаве при давлении 4–5 МПа и температуре 70–80 °С с образованием нитроолеума;
  - отбелка нитроолеума в отбелочной колонне путем нагревания до 80 °С с образованием 100%-ной азотной кислоты.

Технологическая схема получения концентрированной азотной кислоты прямым синтезом

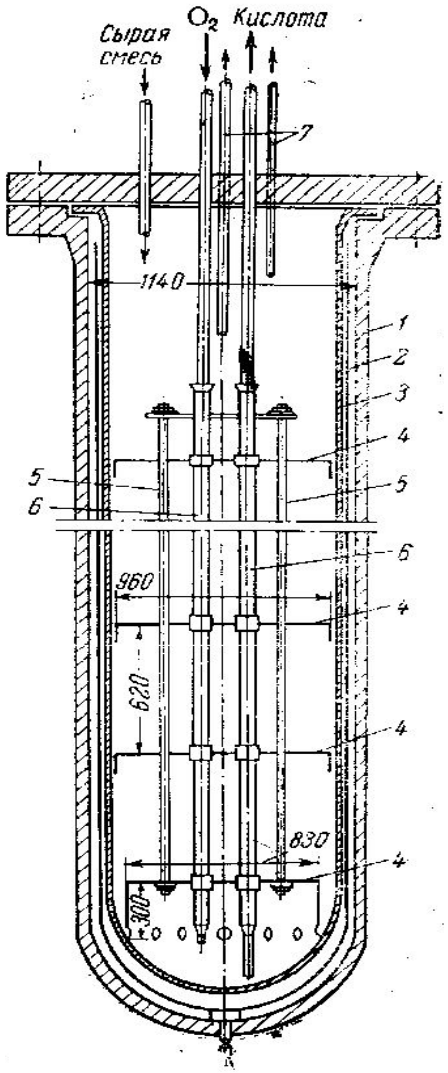


1 – паровой котел; 2 – скоростной холодильник; 3 – холодильник; 4 –газодувка; 5 – окислительные башни; 6 – кислотные холодильники; 7 – насосы для кислот; 8 – доокислитель; 9 – газовый холодильник; 10 – абсорбционная башня; 11 – рассольные холодильники; 12 – холодильник 98%-ной азотной кислоты; 13 – промывная башня; 14 – отбелочная колонна; 15 – головной холодильник; 16 – водяной холодильник; 17 – сборник чистой 98%-ной азотной кислоты; 18 – водяной конденсатор N_2O_4; 19 – рассольный конденсатор N_2O_4; 20 – смеситель; 21 – поршневой насос (P = 5 МПа); 22 – автоклав; 23 – кислородный компрессор (P = 5 МПа); 24 – кислородный баллон; 25 – бак сырой кислоты

Расходные коэффициенты производства концентрированной азотной кислоты разными способами

Сырьё и материалы	Ед. измерения	Метод	
		Концентрирование	Прямой синтез
Азотная кислота	т	1,01	1,10
Серная кислота	т	3,0 – 4,5	-
Вода	$м^3$	20 - 50	450 - 500
Пар	10^9Дж	1,2 – 1,5	2,9 – 3,4
Электроэнергия	кВт·ч	8 - 10	500 - 550
Кислород	$м^3$	-	165

Основное оборудование
Автоклав



Автоклав представляет собой толстостенный вертикальный стальной цилиндр ёмкостью 8 – 10 м^3. Корпус аппарата 1 изнутри футерован листовым алюминием (стакан 2) для защиты корпуса от разрушающего воздействия азотной кислота. Крышка автоклава также покрыта листовым алюминием. Внутри корпуса автоклава установлен алюминиевый реакционный сосуд 3, закрепленный во фланце корпуса. Давление внутри корпуса компенсируется давлением кислорода, подаваемого в кольцевое пространство между стенками автоклава и алюминиевым реакционным сосудом.

В реакционный сосуд свободно вставлена насадка, обеспечивающая непрерывный режим работы автоклава. Насадка представляет собой алюминиевые ситчатые тарелки 4, скрепленные между собой алюминиевыми штангами 5.

Спасибо за внимание!!!