

ПРОИЗВОДСТВО HNO_3

Производство HNO_3

- **ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

- Азотная кислота – один из важных продуктов химической промышленности. По значению и объему производства она занимает второе место после серной кислоты.
- Примерно 75% азотной кислоты, которую получают в промышленности, используется для производства удобрений, 15% – для производства взрывчатых веществ и 10% – для других целей.
- Промышленность выпускает разбавленную азотную кислоту нескольких сортов, массовая доля HNO_3 в которых составляет от 45 до 60%, и концентрированную азотную кислоту с массовой долей HNO_3 97-98%.
- Мировое производство азотной кислоты оценивается в 750-800 млн. тонн. При этом только около 15-20% азотной кислоты поступает на рынок. Другая часть азотной кислоты используется предприятиями – производителями азотных удобрений, адипиновой кислоты и других химикатов.

Производство HNO_3

- **Физико-химические основы производства азотной кислоты**
- **Химические реакции, лежащие в основе производства.** На современных заводах азотную кислоту получают каталитическим окислением аммиака.
- Процесс состоит из трех стадий:
 - 1) окисление аммиака кислородом воздуха до NO:
 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}; \Delta H = -907 \text{ кДж}$
 - 2) окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV):
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2; \Delta H = -112 \text{ кДж}$
 - 3) абсорбция оксида азота (IV) водой с образованием разбавленной азотной кислоты:
 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}; \Delta H = -136 \text{ кДж}$
- Каждое из приведенных уравнений является суммарным, потому что фактически процессы состоят из нескольких последовательных или параллельных реакций, то есть сложными.

Производство HNO_3

- **Сырьем** для производства азотной кислоты является синтетический аммиак, воздух и вода.
- К чистоте сырья предъявляются высокие требования.
- Аммиак, поступающий из цеха синтеза, предварительно очищают от катализаторной пыли и других примесей, чтобы предотвратить отравление катализатора на первой стадии окисления аммиака до оксида азота (II).
- Воздух, используемый для окисления аммиака, также очищают от пыли и газообразных примесей, попадающих в него из газовых выбросов цехов, расположенных на территории завода. Эти примеси являются каталитическим ядом на стадии окисления аммиака до оксида азота (II).
- Воду, необходимую для абсорбции оксида азота (IV) и получения азотной кислоты, подвергают обессоливанию.

Производство HNO_3

- **Первая стадия процесса** – контактное окисление NH_3 . При окислении аммиака, кроме основной реакции, происходящие и сопутствующие:
 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}; \Delta H = -907 \text{ кДж}$
 $4\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}; \Delta H = -1105 \text{ кДж}$
 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}; \Delta H = -1269 \text{ кДж}$
Для получения азотной кислоты необходимо как можно полнее окислять NH_3 до NO . Чтобы осуществить именно эту реакцию и затормозить другие, используют катализатор, который проявляет селективное действие: он ускоряет только одну из трех возможных реакций. Наиболее селективным и активным является платиновый катализатор (сплав платины с палладием и родием). Чистая платина при высоких температурах быстрее разрушается.
- Окисление NH_3 – необратимый процесс, экзотермический, гетерогенно-каталитический.
- Повышение температуры – эффективное средство увеличения скорости процесса, но при температуре выше $800\text{-}850^\circ\text{C}$, выход NO снижается, а выход азота и диссоциация NH_3 растут. Итак, температуру поддерживают на уровне 800°C ($P = 0,1 \text{ МПа}$), а для систем, работающих под давлением, – 900°C ($P = 0,8 \text{ МПа}$).
- Повышение давления также ускоряет процесс окисления NH_3 и увеличивает выход NO , но при этом возможно и повышение температуры. Кроме того, увеличивается расход катализатора в результате вынесения его мелких частиц с газами и повышаются требования к прочности аппаратуры, что ведет к ее удорожанию.

Производство HNO_3

- **Вторая стадия** процесса – окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV). Это самая медленная из всех реакций в производстве азотной кислоты – она лимитирует общую скорость производственного процесса:
$$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2; \Delta H = -112 \text{ кДж}$$
- Эта реакция обратимая, экзотермическая, гомогенная, некаталитической, происходит с уменьшением объема газа. Согласно принципу Ле Шателье для смещения химического равновесия вправо необходимо снижение температуры и повышение давления.
- До 100°C реакция практически полностью идет в сторону образования NO_2 . При более высокой температуре равновесие смещается влево, а при температуре 700°C и выше реакция совсем не происходит.
- Итак, горячие газы, выходящие из контактного аппарата, необходимо охладить до температуры, меньшей 100°C .
- При повышенном давлении увеличивается степень превращения NO в NO_2 и скорость реакции. На установках, работающих при повышенном давлении, NO практически полностью окисляется до NO_2 . При этом объем аппаратуры уменьшается в сотни раз по сравнению с процессом окисления при атмосферном давлении.

Производство HNO_3

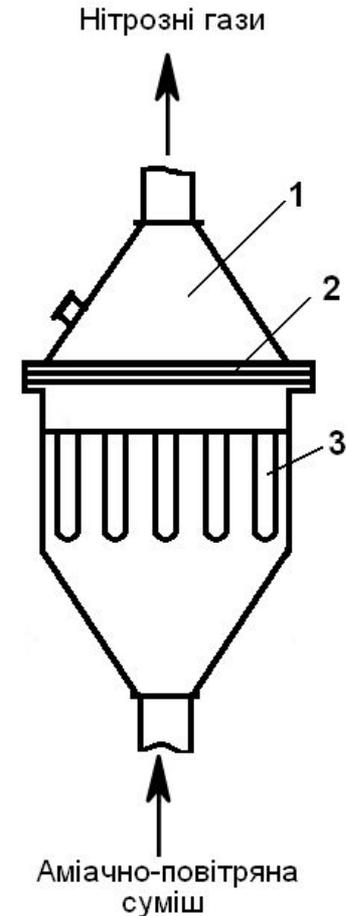
- **Третья** стадия – абсорбция оксида азота (IV) водой.
- При взаимодействии NO_2 с водой сначала образуется смесь азотной и азотистой кислот:
- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$; $\Delta H = -116$ кДж
- Азотистая кислота в кислых растворах неустойчива и разлагается:
- $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H = +76$ кДж
- Составляя уравнение, имеем:
- $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$; $\Delta H = -136$ кДж (1)
- При избытке кислорода в газовой смеси (а он всегда есть) NO снова окисляется:
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$; $\Delta H = -112$ кДж (2)
- Складывая уравнения (1) и (2), получаем:
- $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{HNO}_3$; $\Delta H = -59,5$ кДж
- Данная реакция обратимая, экзотермическая, гетерогенная, некаталитическая, для смещения равновесия вправо надо снижать температуру и повышать давление.

Производство HNO_3

- **Производство разбавленной азотной кислоты**
- В зависимости от применяемого давления технологические схемы производства разбавленной азотной кислоты делят на три группы:
- а) системы, работающие при атмосферном давлении;
- б) системы, работающие при повышенном давлении;
- в) комбинированные системы, в которых окисление аммиака осуществляют при низком давлении, а переработку оксидов азота в азотную кислоту – при повышенном.
- Системы, работающие при атмосферном давлении, характеризуются малой интенсивностью процессов окисления NO и абсорбции NO_2 и большими размерами абсорбционной аппаратуры.
- Современными являются установки с повышенным давлением, особенно комбинированные. Сначала из тщательно очищенных воздуха и аммиака готовят аммиачно-воздушную смесь, учитывая, что при определенном содержании аммиака такая смесь является взрывоопасной. Так, при 18°C , если массовая доля NH_3 в смеси составляет 16-28%, смесь становится взрывоопасной. В промышленных условиях работают с аммиачно-воздушной смесью, в которой содержание аммиака находится за пределами взрываемости. Чаще всего массовая доля NH_3 в смеси 10-12%.

Производство HNO_3

- Смесь аммиака с воздухом поступает в контактный аппарат.
- Контактный аппарат для окисления аммиака состоит из корпуса 1 цилиндрической формы, в котором закреплен катализатор 2. Он представляет собой пакет сеток, сплетенных из тонких платино-родиевым проволоч (2000 отверстий на 1 см^2). В процессе работы проволоки разрушаются, и мелкие частицы драгоценных металлов выносятся с потоком газа. Высокая стоимость платины, палладия, родия, их недостаточность и неизбежные потери требуют применения дешевых катализаторов.

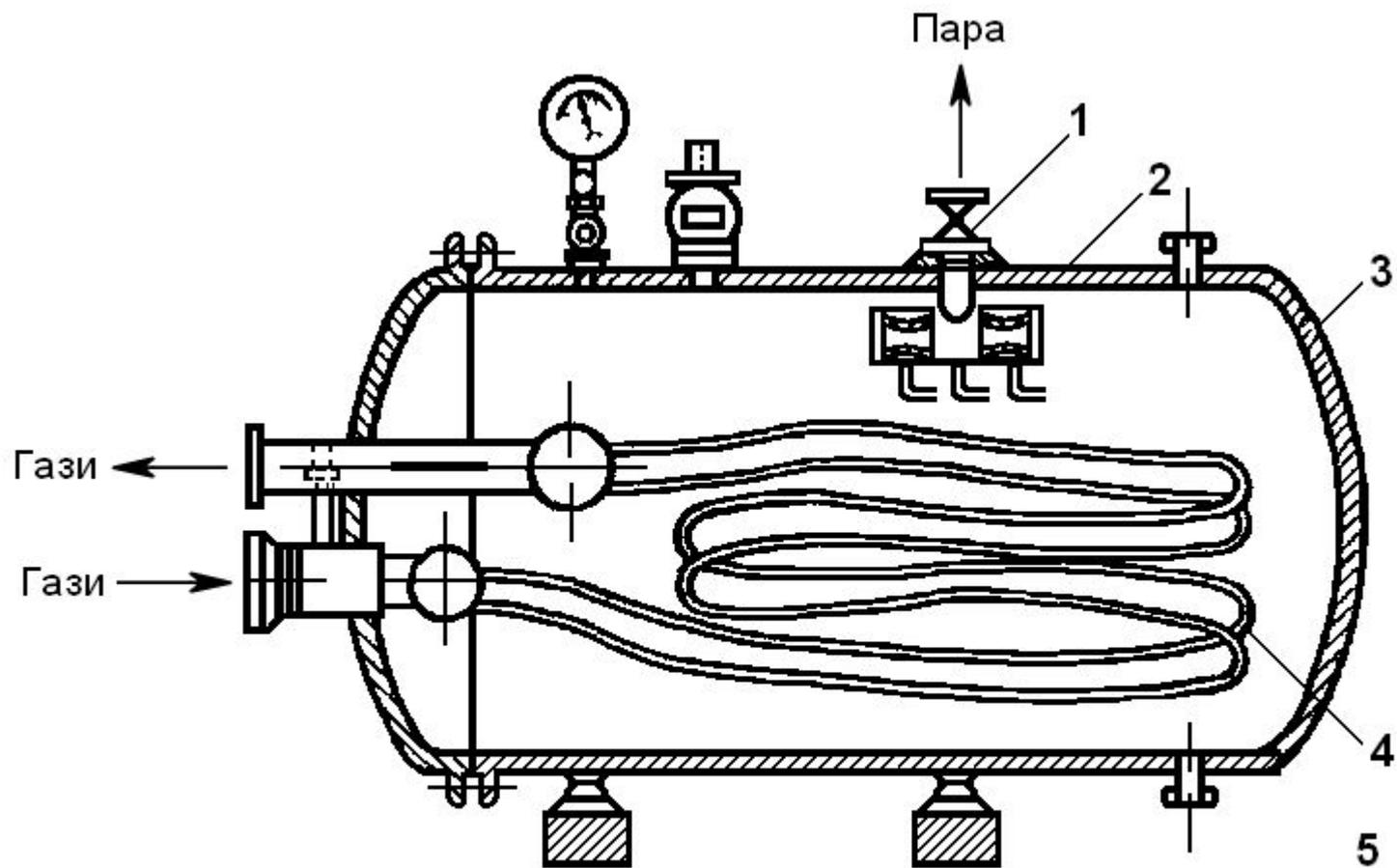


Контактний апарат
для окиснення аміаку:
1 - корпус; 2 - катализатор;
3 - поролітові трубки

Производство HNO_3

- Горячие газы, выходящие из контактного аппарата, поступают в котел-утилизатор на охлаждение и далее в окислительные и абсорбционные башни (барботажные [барботаж – пропускание через жидкость газа или пара под давлением в специальный барботер] колонны).
- Здесь оксид азота (II) при наличии избытка кислорода превращается в оксид азота (IV), который при 0,8-1,0 МПа смешивают с водой с образованием азотной кислоты.
- Оба процесса – окисление NO и абсорбция NO_2 водой – осуществляются практически одновременно в той же аппаратуре.
- В колонну сверху подается чистая вода. Она стекает по тарелкам вниз навстречу газам (принцип противотока), и образуется азотная кислота, массовая доля HNO_3 в которой составляет примерно 60-62%.
- Степень переработки оксидов азота составляет 98-99%. Объемная доля оксидов азота в отходящих газах – 1-2%.

Производство HNO_3



Котел-утілізатор:

1 - вентиль; 2 - вологовіддільник; 3 - корпус котла; 4 - труби; 5 - штуцер

Производство HNO_3

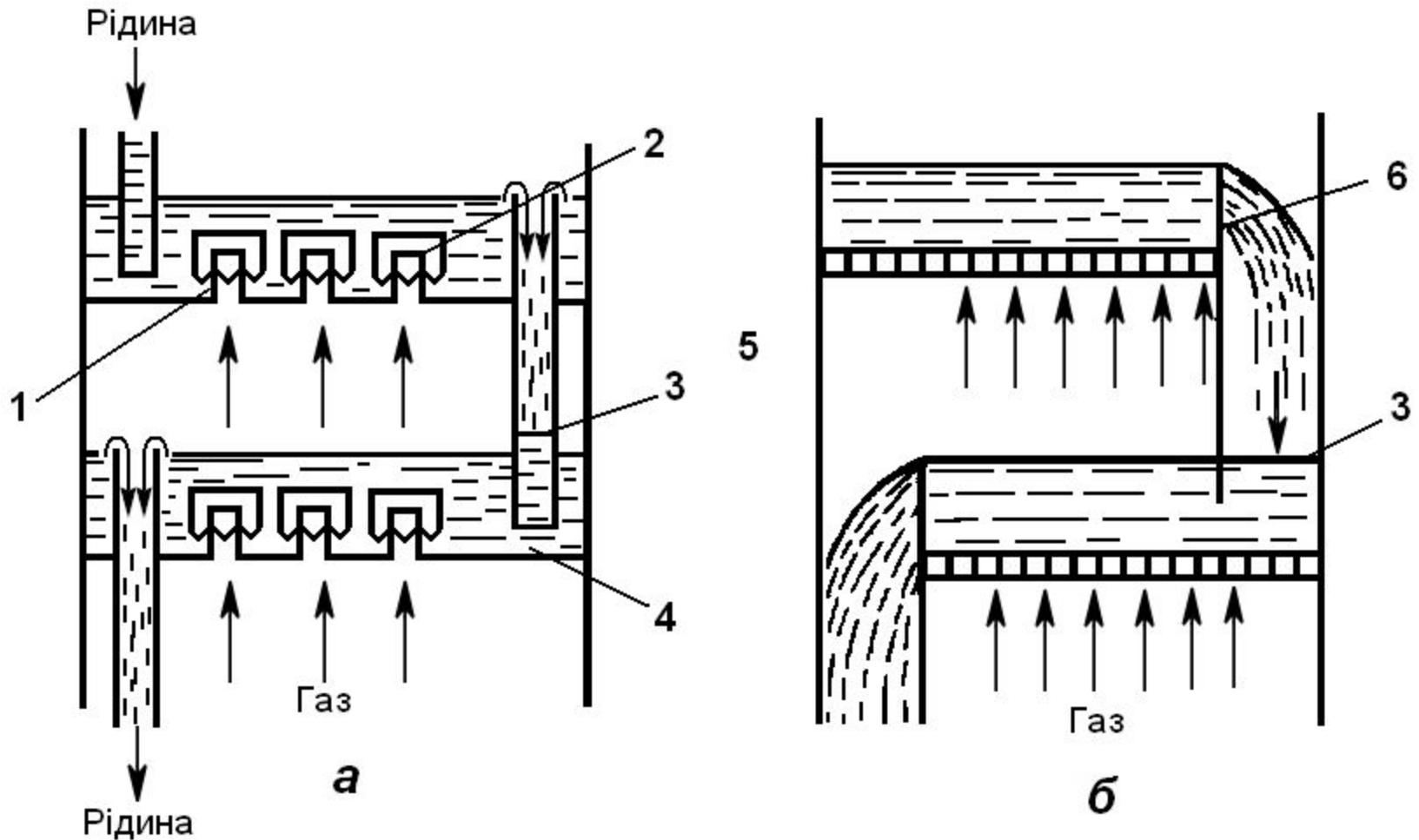
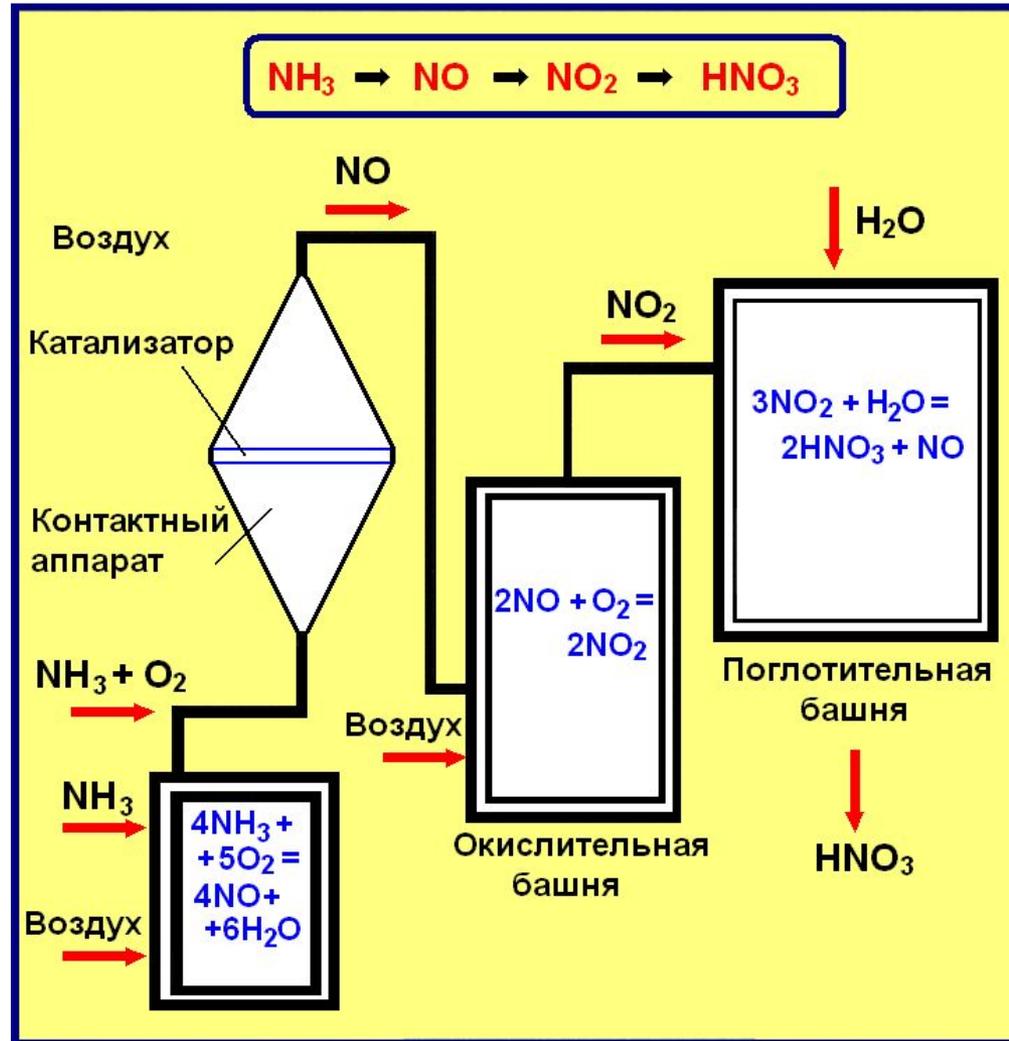


Схема полиць (тарілок) барботажного апарата:

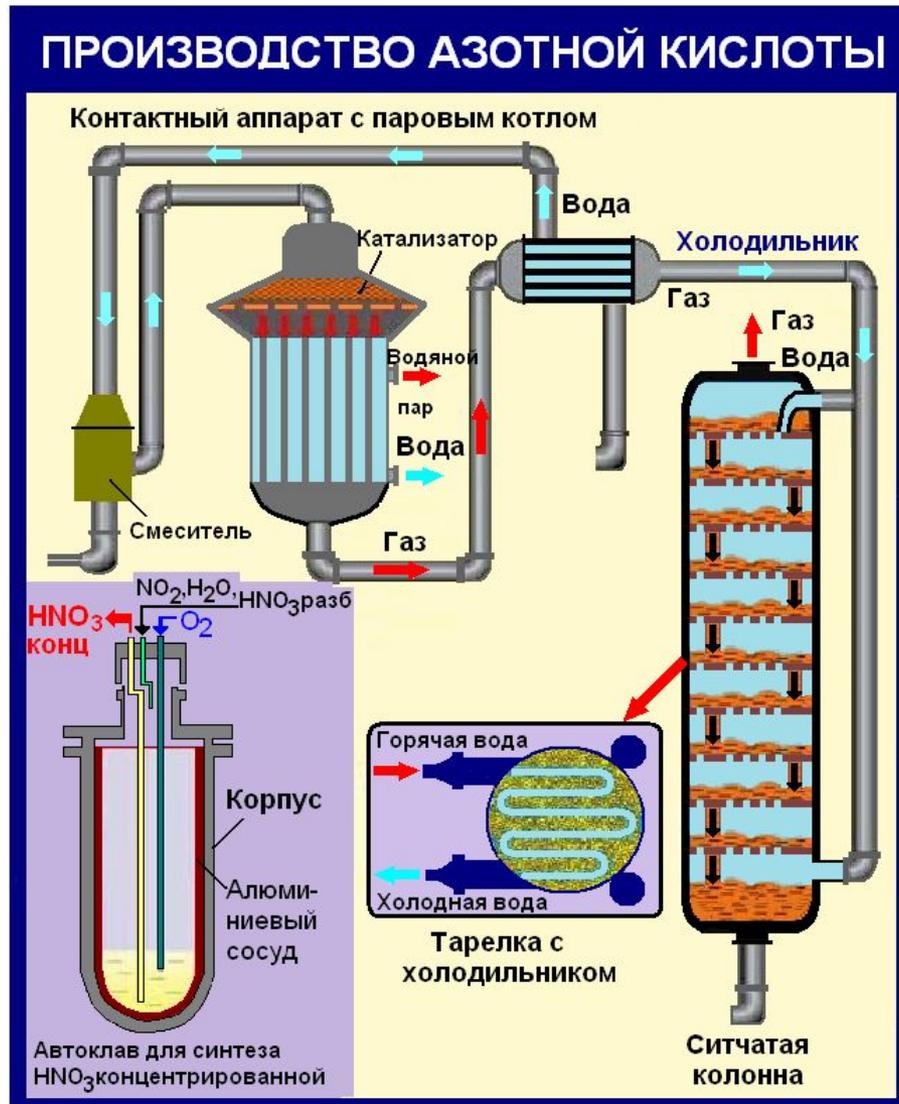
а - з ковпачковим розподілом газу; б - з решітками (ситові тарілки); 1 - патрубок для проходу газу; 2 - ковпачок; 3 - переливна трубка; 4 - ковпачкова тарілка; 5 - ситова тарілка; 6 - зливний поріг

Производство HNO_3

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ



Производство HNO_3



Производство HNO_3

- Концентрированную азотной кислоты производят прямым синтезом NO с кислородом и водой под давлением:
- $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$
- Кроме прямого синтеза, применяют концентрирование разбавленной азотной кислоты способом перегонки ее с концентрированной серной кислотой, которая выполняет роль водопоглощающего средства.
- **Хранение и транспортировка азотной кислоты.**
- Разбавленную азотную кислоту (массовая доля в растворе 45-60%) хранят на складах в резервуарах из нержавеющей стали. Небольшие количества разбавленной азотной кислоты перевозят в стеклянных бутылках, которые упаковывают в корзины и обкладывают древесной стружкой, пропитанной огнеупорными веществами. Большие количества разбавленной азотной кислоты перевозят в железнодорожных цистернах из нержавеющей стали.
- Концентрированную кислоту хранят в резервуарах и перевозят в железнодорожных цистернах из алюминия.

Производство HNO_3



Цистерны для концентрированной азотной кислоты

Производство HNO_3

- **Из истории производства азотной кислоты**
- Первый завод синтетической азотной кислоты, которая производилась путем каталитического окисления аммиака (способ В. Оствальда), был построен в Германии в 1909 г., позже – в других странах, но производство было несовершенным.
- В Украине азотную кислоту производили из чилийской селитры. В годы первой мировой войны, когда спрос на азотную кислоту в связи с ее стратегическим значением начал расти, возникла необходимость в поисках способов получения кислоты без использования импортной селитры.
- В 1915 г. инженер И.И. Андреев разработал совершенный способ каталитического окисления аммиака. В конце 1916 г. в Донецке (Юзовке) был построен первый завод, который производил азотную кислоту по этому способу. С развитием производства синтетического аммиака данный способ получил распространение во всех странах мира.
- Но на первых азотнокислотных установках процесс проводился только под атмосферным давлением. При этом 90% NO окислялось, а 10% выбрасывалось в атмосферу с отходящими газами. Многие заводы до сих пор работают по такому способу. Отходящий газ – «лисий хвост» – очень вреден для всего живого.

Производство HNO_3

- **Из истории производства азотной кислоты**
- Сейчас найден ряд химических способов борьбы с «лисьими хвостами».
- Например, оксиды азота отходящих газов разлагаются на азот и кислород с помощью палладированного оксида алюминия как катализатора этого процесса:
$$2\text{NO}_2 \xrightarrow{(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Pd})} \text{N}_2 + 2\text{O}_2$$
- Этот способ борьбы с загрязнением атмосферы применяют на многих современных установках. Если же процесс проводить при повышенном давлении, то удастся почти полностью избавиться от оксидов азота в отходящих газах.

Производство HNO_3

- **Основные направления совершенствования производства азотной кислоты**
- В связи с растущей потребностью сельского хозяйства в минеральных удобрениях объем производства азотной кислоты увеличивается.
- Разрабатываются новые комбинированные системы большой мощности. Они проектируются на основе применения кислорода и концентрированных оксидов азота, которые дадут возможность значительно уменьшить размеры аппаратов и трубопроводов и соответственно снизить капиталовложения.
- Важным направлением является разработка высокоактивных, селективных, термостойких, механически прочных неплатиновых катализаторов, а также поиски способов сокращения потерь платины и других драгоценных металлов с помощью их эффективного улавливания.