

Министерство науки и образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
по выполнению лабораторных работ  
по дисциплине «Технология связанного азота»  
для студентов заочной формы обучения направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2021

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Технология связанного азота». Указания предназначены для студентов заочной формы обучения, направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд.тех.наук*

*К.С. Сыпко, ассистент.*

*Отв. редактор*

*А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.*

## Содержание

<b>Введение</b>	4
<b>Тема 1. Производство аммиака</b>	5
<b>Лабораторная работа 1. Очистка технологического газа раствором моноэтаноламина</b>	5
<b>Тема 2. Производство азотной кислоты</b>	18
<b>Лабораторная работа 2. Изучение физико-химических основ селективной каталитической очистки «хвостовых» газов от оксидов азота.</b>	18
<b>Тема 4. Производство аммиачной селитры.</b>	26
<b>Лабораторная работа 3. Получение растворов аммиачной селитры различной концентрации</b>	26
<b>Тема 5. Производство карбамида.</b>	40
<b>Лабораторная работа 4. Определение массовой доли азота, биурета, свободного аммиака в карбамиде</b>	40

## **Введение**

Дисциплина «Технология связанного азота» относится к дисциплине вариативной части, дисциплины по выбору. Она направлена на формирование профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО. Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 18.03.01 Химическая технология. Последовательность лабораторных работ соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при осуществлении лабораторных работ.

## Тема 1. Производство аммиака

### Лабораторная работа 1. Очистка технологического газа раствором моноэтаноламина

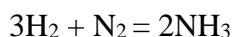
Цель работы: Практическое изучение процесса очистки конвертированного газа раствором моноэтаноламина от  $\text{CO}_2$ .

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

#### Теоретическая часть

В 1913 г. Габер и Бош разработали метод *синтеза аммиака* из простых веществ по реакции:



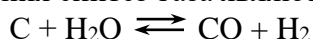
Этот метод оказался наиболее экономичным и в течение сравнительно короткого времени был реализован в промышленных масштабах в ряде стран и в настоящее время является основным методом производства связанного азота.

Современный процесс производства аммиака состоит из трех основных стадий:

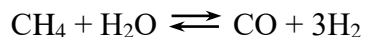
1. Получение исходного газа (синтез-газа).
2. Очистка газа от примесей.

Собственно синтез аммиака на катализаторе.

Основными способами получения синтез-газа являются газификация топлив:

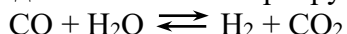


и конверсия углеводородных газов:



В настоящее время в промышленности все более широко применяется двухступенчатая конверсия: вначале осуществляется частичная конверсия метана с водяным паром на катализаторе в трубчатых печах (давление 20 – 40 ат), затем паровоздушная конверсия метана и  $\text{CO}$  в шахтных конверторах.

При конверсии углеводородных газов и газификации топлива наряду с водородом получается оксид углерода, который далее также конвертируется по реакции:



приводящей к увеличению содержания водорода в газе. Конверсию  $\text{CO}$  проводят на среднетемпературном катализаторе (при 400 – 500 °С), после чего в газе остается 3 – 4% непрореагировавшего оксида углерода, и затем часто – на низкотемпературном катализаторе (при 200 – 280 °С), при этом остаточное содержание  $\text{CO}$  в газе снижается до 0,2 – 0,6%, что упрощает дальнейшую очистку газа.

Азото-водородная смесь, полученная любым из перечисленных способов, содержит примеси ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , соединения серы и др.), которые отравляют катализатор синтеза аммиака. Поэтому синтез-газ подвергают тщательной очистке от вредных примесей.

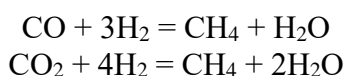
Очистка природного газа от соединений серы производится перед конверсией метана. Для очистки применяют активированный уголь или другие сорбенты, например поглотительную массу на основе  $\text{ZnO}$  и  $\text{CuO}$ . Очистку конвертированного газа от серы можно проводить путем промывки его моноэтаноламиновым, мышьяково-содовым и другими растворами или применять для этой цели адсорбенты (активированный уголь, болотную руду, пиролюзит).

После очистки от серы газ очищают от диоксида углерода. Для удаления  $\text{CO}_2$  газ подвергают промывке водой под давлением 20 – 30 ат или раствором моноэтаноламина при атмосферном или повышенном давлении. Иногда очистку проводят в две стадии: первую – под атмосферным, вторую – под повышенным давлением.

В качестве абсорбента  $\text{CO}_2$  применяются, кроме того, раствор карбоната калия, содержащий соединения мышьяка, или аммиачная вода. При аммиачной очистке  $\text{CO}_2$  связывается в карбонат аммония, который на стадии регенерации поглотительного раствора разлагается при нагревании на  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ .

Очистка газа от остатков  $\text{CO}$  после конверсии оксида углерода на среднетемпературном катализаторе производится путем промывки газовой смеси медноаммиачным раствором под давлением 120 – 150 или 300 ат или же промывкой жидким азотом при температуре – 190 °С. Кроме  $\text{CO}$ , азот полностью поглощает остатки метана и аргон, также являющиеся нежелательными примесями при синтезе аммиака.

После конверсии оксида углерода на низкотемпературном катализаторе и удаления  $\text{CO}_2$  очистка газа от остатков  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  производится путем каталитического гидрирования по реакциям:



Такие технологические стадии, как очистка газов и синтез аммиака из азота и водорода, проводятся под повышенным давлением. Для сжатия газов до недавнего времени применялись поршневые компрессоры различных марок и производительности, главным образом многоступенчатые. В последнее время для предварительного сжатия газов до 30 ат все шире стали применять турбокомпрессоры. Сравнительно недавно многоступенчатые турбокомпрессоры начали использовать для сжатия до 300 ат.

Обычно для очистки газ отбирают с какой-либо промежуточной ступени компрессора и после очистки возвращают в следующую ступень этого же компрессора для дожатия.

Очищенная от вредных примесей азото-водородная смесь, сжатая до необходимого давления, направляется в отделение синтеза аммиака. Существуют системы синтеза высокого, среднего и низкого давления.

Синтез осуществляется в колоннах на катализаторе при температуре от 450 до 550 °С. Степень превращения азото-водородной смеси в аммиак за один проход через катализатор невелика, поэтому в современных системах синтеза всегда применяется многократная циркуляция газа с промежуточным выделением аммиака при охлаждении. Для создания циркуляции газов в системе устанавливаются специальные дожимающие компрессоры (поршневые или турбокомпрессоры).

Реакция синтеза аммиака протекает с выделением тепла, которое в последнее время стали использовать для получения пара.

#### **Методы очистки технологического газа в производстве аммиака**

В современных схемах производства аммиака наиболее широко распространена очистка конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  под давлением 2,8 МПа. Концентрация  $\text{CO}_2$  в очищаемом газе обычно близка к 18%, т.е. парциальное давление  $\text{CO}_2$  составляет около 0,5 МПа.

В условиях очистки под давлением эффективны методы очистки, при которых абсорбент можно полностью (или частично) регенерировать путём снижения давления. К таким методам относятся процессы, основанные на физической абсорбции. Однако с помощью физической абсорбции, как правило, нельзя достичь тонкой очистки (за исключением абсорбции при низких температурах), поэтому требуется доочистка абсорбцией.

В отечественной азотной промышленности в настоящее время применяются следующие методы очистки газа от диоксида углерода:

- моноэтаноламиновая очистка (МЭА);
- очистка смешанными растворами моноэтаноламина (МЭА) и диэтаноламина (ДЭА);
- очистка горячими растворами поташа, активированными диэтаноламином или соединениями мышьяка;
- водная очистка;
- очистка метанолом при низких температурах.

Моноэтаноламиновая очистка наиболее экономична при низком давлении и при малом содержании  $\text{CO}_2$  в исходном газе, т.е. при малом парциальном давлении  $\text{CO}_2 (< 0,2 \text{ МПа})$ . Поташная очистка экономична только при абсорбции под давлением. Повышенная температура абсорбции позволяет увеличить концентрацию поташа в растворе, увеличить скорость абсорбции. Раствор поташа регенерируется при нагревании и частичном снижении давления. Однако скорости абсорбции и десорбции при поташной очистке невелики, что приводит к увеличению габаритов массообменных аппаратов.

Моноэтаноламиновая очистка существенно дороже поташной. Однако благодаря ряду усовершенствований схем (применение схем с отдельными потоками, совмещение тепло- и массообмена, увеличение степени насыщения абсорбента) показатели процесса резко улучшились. Расход тепла при МЭА-очистке равен расходу тепла при поташной очистке, расход электроэнергии ниже, чем в поташной очистке, а степень очистки выше.

Водная очистка в настоящее время используется только в агрегатах производства аммиака, введенных в строй в 80-х годах и ранее. Процесс очистки считается устаревшим, т.к. он требует больших затрат электроэнергии и при его использовании велики потери водорода (5-6%).

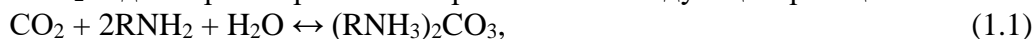
Очистка холодным метанолом наиболее эффективна в сочетании со схемами, в которых газ поступает на глубокое охлаждение, и при комплексной очистке газа от  $\text{CO}_2$  и сернистых соединений.

#### **Очистка газов от диоксида углерода водными растворами этаноламинов – Механизм поглощения $\text{CO}_2$ водными растворами этаноламинов**

Наиболее известными этаноламинами, применяемыми в процессах извлечения диоксида углерода и других кислотных газов, являются моно-, ди-, триэтаноламины (МЭА, ДЭА, ТЭА). Наибольшее промышленное применение получил моноэтаноламин, что обусловлено его сравнительно низкой стоимостью, высокой поглотительной способностью, стабильностью, лёгкостью регенерации. В отечественной промышленности производства синтетического аммиака в основном применяется очистка газов водным раствором моноэтаноламина.

Процесс очистки газов растворами ДЭА находит применение в тех случаях, когда в исходном газе имеются примеси, вступающие в необратимую реакцию с МЭА (например, серооксид углерода или сероуглерод). Очистка растворами ТЭА широкого распространения не получила из-за низкой поглотительной ёмкости.

Этаноламины применяются в виде водных растворов концентрацией 15-30%. Поглощение  $\text{CO}_2$  водным раствором МЭА протекает по следующим реакциям:



где: R –  $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2-]$ .

Уравнения (1.1) и (1.2) представляют собой упрощенную суммарную схему поглощения  $\text{CO}_2$  этаноламинами, конечными продуктами взаимодействия которых являются карбонаты и гидрокарбонаты этаноламмония.

Если в газе присутствует  $\text{H}_2\text{S}$ , то происходит поглощение и очистка; газа от  $\text{H}_2\text{S}$ :

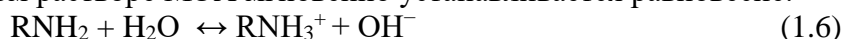


с образованием сульфида и бисульфида этаноламмония.

При небольших степенях карбонизации ( $\alpha < 0,5$  моль  $\text{CO}_2$  на моль МЭА) диоксид углерода реагирует с МЭА главным образом с образованием замещенной карбаминовой кислоты:



В водном растворе МЭА мгновенно устанавливается равновесие:



В результате образуется карбонат моноэтаноламмония.



Суммарную реакцию взаимодействия  $\text{CO}_2$  с МЭА по карбонатному механизму можно записать в виде:



где  $\gamma$  - степень диссоциации карбаминовой кислоты.

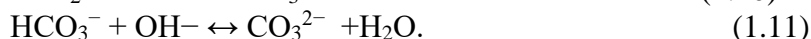
При полной диссоциации карбаминовой кислоты  $1 + \gamma = 2$ . Поскольку карбаминовая кислота диссоциирует практически полностью, то при  $\alpha < 0,5$  на 1 моль  $\text{CO}_2$  расходуется 2 моль МЭА. Следовательно, общий стехиометрический коэффициент "n" равен двум.

Концентрация активного (свободного) амина Сж может быть рассчитана по формуле:

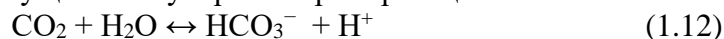
$$\text{Сж} = \text{Сж.о} \cdot (1 - n \cdot \alpha) \quad (1.9)$$

где Сж.о - концентрация МЭА в растворе, (моль/дм<sup>3</sup>).

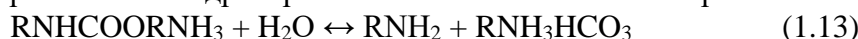
Диоксид углерода вступает также в реакцию с ионами  $\text{OH}^-$ :



При  $\text{pH} \approx 8-9$  существенную роль играет реакция:



Карбаматы этаноламинов нестойки, причём наиболее быстрое и полное разложение достигается в кислом и сильнощелочном растворе. В слабощелочном растворе разложение протекает с образованием гидрокарбоната моноэтаноламмония сравнительно медленно:



Приведённые выше реакции характеризуются следующими константами равновесия:

$$\text{реакция (1.6)} \quad K_1 = \frac{[\text{RNH}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \quad (1.14)$$

$$\text{реакция (1.8)} \quad K_2 = \frac{[\text{RNH}_3^-] \cdot [\text{RNHCOO}^-]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{RNH}_2]} \quad (1.15)$$

$$\text{реакция (1.12)} \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad (1.16)$$

$$\text{реакция (1.13)} \quad K_4 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{RNH}_2]}{[\text{RNHCOO}^-]} \quad (1.17)$$

Зависимость константы скорости взаимодействия  $\text{CO}_2$  с МЭА от температуры имеет вид:

$$\lg K = 11,070 - \frac{2140}{T} \quad (1.18)$$

При атмосферном давлении степень карбонизации насыщенного раствора в промышленных условиях на выходе из абсорбера не превышает 0,5 моль/моль. При  $\alpha > 0,5$  поглощение  $\text{CO}_2$  осуществляется главным образом в соответствии с реакциями (1.10),



(1.12). Скорости этих реакций малы и они лимитируют скорость поглощения  $\text{CO}_2$ , поэтому скорость абсорбции при

$\alpha > 0,5$  заметно меньше, чем при  $\alpha < 0,5$ .

В промышленных условиях при поглощении  $\text{CO}_2$  из конвертированного газа раствором МЭА (2,5-3,3 моль/дм<sup>3</sup>) под давлением 2,45-2,94 МПа можно достичь степени карбонизации  $\alpha = 0,65-0,7$  моль/моль.

#### – Кинетика абсорбции $\text{CO}_2$ раствором МЭА

Поглощение  $\text{CO}_2$  водными растворами этаноламинов представляет собой типичный случай абсорбции, осложнённой химической реакцией в жидкой фазе. Анализ поглощения  $\text{CO}_2$  растворами этаноламинов может быть проведён путём совместного рассмотрения уравнений диффузии (массоотдачи) (1.21) и химической кинетики в жидкой фазе.

$$\frac{\partial[A]}{\partial\tau} = D_A \frac{\partial^2[A]}{\partial y^2} - r_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot [A] \cdot [B] \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial\tau} = D_B \frac{\partial^2[B]}{\partial y^2} - n \cdot r_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot [A] \cdot [B] \quad (1.20)$$

где:

[A] и [B] – концентрации в растворе соответственно свободного  $\text{CO}_2$  и амина, кмоль/м<sup>3</sup>;

$D_a$  и  $D_b$  – коэффициенты молекулярной диффузии в растворе соответственно  $\text{CO}_2$  и амина, м<sup>2</sup>/сек;

$n$  – стехиометрический коэффициент;

$y$  – расстояние по нормали от границ раздела фаз, м;

$\tau$  – время, сек;

$r_{RNH_2 \cdot CO_2}$  – константа скорости реакции.

Уравнение массоотдачи:

$$wA = \beta \cdot F \cdot \Delta; \quad (1.21)$$

где:

$wA$  – количество вещества, переносимого в единицу времени, кмоль/сек;

$F$  – поверхность соприкосновения фаз, м<sup>2</sup>;

$\beta$  – коэффициент массоотдачи, кмоль/(м<sup>2</sup>·сек·ед. движ. силы);

$\Delta$  – движущая сила (разность концентраций), кмоль/м<sup>3</sup>.

В зависимости от условий протекания процесса абсорбции, решения уравнений имеют вид:

а) концентрация  $\text{CO}_2$  в растворе на границе раздела фаз значительно выше концентрации  $\text{CO}_2$  в основной массе раствора, т.е.  $A_p \gg A_j$ :

$$\beta'_{ж} = \beta_{ж} \cdot \chi \quad (1.22)$$

где:

$\beta'_{ж}$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при наличии химической реакции;

$\chi$  – коэффициент ускорения абсорбции при наличии химической реакции; является функцией двух комплексов: стехиометрического  $M$  и кинетического  $R$ .

Скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  определяется в кмоль/м<sup>2</sup>·сек уравнением:

$$N = \beta'_{ж} \cdot \left( A_p - \frac{A_{ж}}{\text{chR} \sqrt{1 - \frac{x-1}{M}}} \right) \quad (1.23)$$

Из уравнения следует, что химическая реакция влияет как на коэффициент массоотдачи, так и на движущую силу процесса.

б) при  $R > 5$  м скорость абсорбции определяется гидродинамическими условиями: процесс протекает в диффузионной области:

$$\beta'_{ж} = \beta_{ж} \cdot (1 + M) \quad (1.24)$$

$$N = k_r \cdot \left( P_{CO_2} + \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{\beta_{ж}}{n} \cdot m_s \right) \quad (1.25)$$

где:

$\beta_{ж}$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/сек;

$k_r$  – коэффициент массопередачи;

$P_{CO_2}$  – парциальное давление  $CO_2$  в газовой фазе;

$m_s$  – константа фазового равновесия физической абсорбции с учётом ионной силы раствора;  $m^3$  раствора /  $m^3$  газа.

в) при  $M > 5R$  величина  $\chi$  не зависит от  $M$  и  $\chi = R$ . Тогда процесс протекает в кинетической области:

$$\beta'_{ж} = \sqrt{D_A \cdot \gamma_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot B_{жс}} \quad (1.26)$$

$$N = \sqrt{D_A \cdot \gamma_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot B_{жс} \cdot A_p} \quad (1.27)$$

г) между кинетической и диффузионной областями лежит переходная область, где гидродинамические условия влияют на скорость абсорбции в меньшей степени, чем в диффузионной области:

$$\beta'_{ж} = \beta_{ж} \cdot \frac{2 \cdot (M+1)}{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot \left(\frac{M}{R}\right)^2}} \quad (1.28)$$

Для расчёта процесса абсорбции  $CO_2$  этаноламинами при  $\alpha < 0,5$  практически можно пользоваться математическим аппаратом любой модели.

При  $\alpha > 0,5$  абсорбция  $CO_2$  рассматривается как абсорбция, осложнённая сравнительно медленной химической реакцией, протекающей в основной массе раствора:

$$N = \beta_{ж} \cdot (A_p - A_{ж}) \quad (1.29)$$

### **Факторы, влияющие на растворимость $CO_2$ в моноэтаноламине**

*Скорость жидкости.* Скорость жидкости влияет на коэффициент массоотдачи  $\beta_{ж}$ , причём максимально в диффузионной области; при переходе в кинетическую область влияние скорости жидкости уменьшается.

*Плотность орошения.* Коэффициент массопередачи возрастает с увеличением плотности орошения от 1 до 8  $m^3/m^2 \cdot час$ ; с увеличением плотности орошения заметно уменьшается влияние скорости жидкости.

*Скорость газа.* Влияние скорости газа сказывается лишь при заметном увеличении сопротивления процессу массопередачи в газовой фазе. Показано, что увеличение скорости газа в насадочной колонне в 6 раз не влияет на скорость поглощения  $CO_2$  водным раствором МЭА при атмосферном давлении.

Парциальное давление  $CO_2$  в соответствии с уравнением (1.25) давление диоксида углерода  $P_{CO_2}$  влияет на скорость процесса только в диффузионной области. В переходной области влияние  $P_{CO_2}$  постепенно уменьшается и сводится к нулю в кинетической области.

*Общее давление  $P$ .* Изменение общего давления влияет на растворимость  $CO_2$ . С увеличением давления возрастает движущая сила процесса.

*Концентрация свободного амина.* С ростом концентрации свободного амина  $B_{ж}$  скорость абсорбции  $CO_2$  растёт (1.25), (1.27). Это наблюдается в интервале концентраций от 0,5 до 5 моль/дм<sup>3</sup>. При дальнейшем увеличении  $B_{ж}$  коэффициент массопередачи уменьшается, что обусловлено возрастанием вязкости раствора МЭА.

*Степень карбонизации.* С ростом степени карбонизации скорость абсорбции снижается, что связано со снижением *Вж* ионной силы раствора.

*Температура.* Константа скорости заметно меняется с температурой, поэтому в кинетической области скорость абсорбции с повышением температуры возрастает. Это характерно для интервала рабочих температур МЭА очистки 25–55°C. С дальнейшим ростом температуры константу скорости определяет фактор снижения растворимости CO<sub>2</sub> в растворе, скорость растворения падает.

### **Оборудование и материалы** **Методическая инструкция № 1**

#### ***Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы:***

- Бюретка 3-2-25-0,1 по ГОСТ 20292-74, допускаемое отклонение  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ .
- Пипетки по ГОСТ 1770-74:
  - 1-2-1, допускаемое отклонение  $\pm 0,01 \text{ см}^3$ ;
  - 1-2-2, допускаемое отклонение  $\pm 0,01 \text{ см}^3$ ;
  - 6-2-5, допускаемое отклонение  $\pm 0,05 \text{ см}^3$ .
- Цилиндр 3-100 по ГОСТ 1770-74, допускаемое отклонение  $1,00 \text{ см}^3$ .
- Ареометры по ГОСТ 18481-81:
  - АОН-1 1000-1060, допускаемая погрешность  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ ;
  - АОН-1 1060-1120, допускаемая погрешность  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ .
- Термометр 2-Б 2 по ГОСТ 215-73, допускаемая погрешность  $\pm 1^\circ\text{C}$ .
- Секундомер СОПр-36-1-100 по ГОСТ 5072-79 или секундомер другого типа.
- Цилиндр-1 39/265 по ГОСТ 18481-81.
- Колба Кн-2-250-34ГхС по ГОСТ 25336-82.
- Капельница 3-7/11хСпс ГОСТ 25336-83.
- Электроплитка по ГОСТ 149 9-83
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х. ч., раствор с молярной концентрацией  $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ .
- Метиленовый голубой по ТУ 6-09-29-70.
- Метиловый красный по ТУ 6-09-5169-84.
- Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87, высший сорт.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-74.

### **Методическая инструкция № 2**

#### ***Оборудование, посуда, реактивы***

- Весы лабораторные по ГОСТ 24104-80, 2 класса точности или аналогичного типа;
- Набор гирь по ГОСТ 7328-82;
- Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770-74;
- Стаканчики СН-34/12 или СН-45/13, ГОСТ 25336-32;
- Реактивы квалификации чистый для анализа (ч. д. а);
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77;
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

### **Указания по технике безопасности**

- 1) К работе на установке допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасной работы.
- 2) Отбор газов из баллонов осуществлять только с использованием редукторов:
  - убедиться в исправности баллона и вентиля;

- убедиться в отсутствии течи;
  - присоединить редуктор, закрепить его с помощью ключа;
  - полностью ослабить регулировочный винт, вращая его против часовой стрелки;
  - осторожно открыть вентиль баллона, следя за показаниями манометра высокого давления;
  - медленно вращая регулировочный винт редуктора по часовой стрелке, установить нужное давление по манометру низкого давления.
- 3) При подаче газа на установку зажимы 3 и 4 должны быть полностью открыты.
  - 4) По окончании работы закрывают вентиль баллона, выпускают газ из редуктора, что проверяют по манометру высокого давления, после чего ослабляют регулировочный винт, вращая его против часовой стрелки.
  - 5) Не допускать попадания газа в атмосферу лаборатории. Проверить установку на герметичность. Газ после газоанализатора сбрасывать в вентиляционную систему.
  - 6) Не допускать попадания раствора МЭА на кожу, пользоваться индивидуальными средствами защиты. В случае попадания раствора МЭА на кожу смыть его обильным количеством воды.
  - 7) Работы на установке проводить с использованием средств индивидуальной защиты - халатов, перчаток, очков, щитков.

### **Задания**

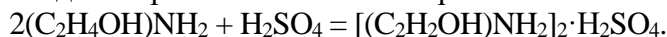
#### **Методическая инструкция № 1**

##### ***Определение массовой доли МЭА в растворах титрометрическим методом***

Методика предназначена для измерения массовой доли МЭА в растворах. Диапазон измерения массовой доли от 1 до 20%. Продолжительность анализа 20 мин.

##### ***Метод измерений***

Метод измерения - титрометрический, основан на нейтрализации МЭА, являющегося слабым органическим основанием, титрованным раствором  $H_2SO_4$  ( $HC1$ ) в присутствии смешанного индикатора или метилового красного.

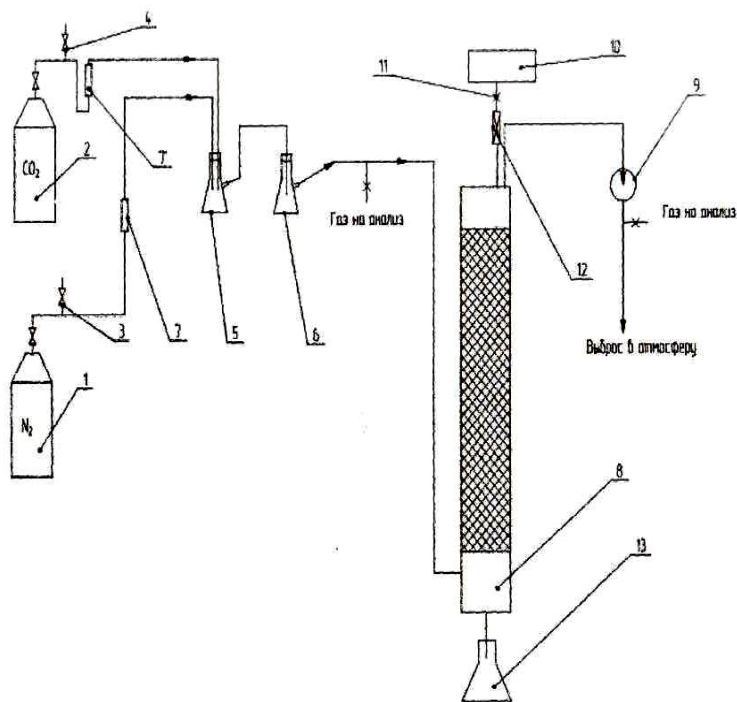


Адсорбцию  $CO_2$  раствором МЭА проводят на установке (рисунок.1.1). Азот и диоксид углерода подаются на установку из баллонов 1,2. Отбор газов осуществляют с помощью редуктора. Для более тонкой регулировки расхода газа и во избежание разрыва склянок пользуются регулируемыми зажимами 3,4. Смешение газовых потоков происходит в смесителях 5,6. Далее газовая смесь поступает в абсорбер 8. Абсорбер представляет собой цилиндрическую стеклянную трубку с насадкой из колец Рашига. Пройдя абсорбер, газ через каплеотделитель 9 выбрасывается в атмосферу. Раствор МЭА подается в абсорбер из напорной склянки 10, через регулировочный кран 11 и капилляр 12. После абсорбции раствор МЭА собирается в сборник 13.

- Собрать установку по схеме (рисунок 1.1)
- Открыть зажимы 3,4.
- Медленно вращая регулировочный винт редуктора по часовой стрелке, установить нужное давление по манометру низкого давления.
- Прикрывая зажимы 3,4 регулируют расход газа по лабораторным реометрам 7,7'.
- Открыв кран 11, подать раствор МЭА в абсорбер.
- Вести контроль технологических параметров процесса и отбор проб для анализа

– После окончания опыта перекрыть подачу газа на установку, раствор МЭА собрать в сборник 13, абсорбер промыть водой.

1 – баллон  $N_2$ ; 2 – баллон  $CO_2$ ; 3,4 – зажимы; 5,6 – смесители; 7, 7' – реометры; 8 – абсорбер; 9 – каплеотделитель; 10 – напорная склянка; 11 – регулировочный кран; 12 –



капилляр; 13 – сборник.

Рисунок 1.1 Схема лабораторной установки абсорбции  $CO_2$  раствором МЭА

### **Требования безопасности**

Все операции по проведению анализа выполняют в полном соответствии с основными правилами безопасной работы в химической лаборатории.

Водные растворы МЭА обладают щелочными свойствами ( $pH = 9-10$ ). При попадании на кожу они могут вызвать экзему. Поражённые участки кожи следует тщательно промыть водой.

Средства индивидуальной защиты - халат, резиновые перчатки.

### **Подготовка к выполнению измерений**

1. Приготовление раствора смешанного индикатора

Смешанный индикатор готовят на основе метиленового голубого и метилового красного по ГОСТ 4919.1-77.

## 2. Отбор проб

Пробу МЭА отбирают в чистую сухую склянку с притёртой пробкой, предварительно ополоснув её анализируемым раствором, и плотно закрывают пробкой. Раствор охлаждают до температуры окружающего воздуха.

### **Выполнение измерений**

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды пипеткой, предварительно ополоснув её анализируемым раствором, вносят от 1 до 5 см<sup>3</sup> раствора МЭА (в зависимости от его концентрации), добавляют 2-3 капли смешанного индикатора или метилового красного и титруют раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с молярной концентрацией C(1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=0,1 моль/дм<sup>3</sup> до перехода окраски от зелёной к фиолетово-красной. Затем раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 1 мин. Если раствор принимает первоначальную окраску, его охлаждают и снова титруют.

### **Вычисление результатов измерений**

Массовую концентрацию МЭА в растворе (C<sub>1</sub>, г/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$C_1 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0061 \cdot 1000}{V}$$

Массовую долю МЭА в растворе (C<sub>2</sub>, %) вычисляют по формуле:

$$C_2 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0061 \cdot 100}{V \cdot \rho}$$

где:

V<sub>1</sub> – объём раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с молярной концентрацией, см<sup>3</sup>

C(1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование пробы, см<sup>3</sup>.

K – поправочный коэффициент к молярной концентрации раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

0,0061 – массовая концентрация раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по МЭА (г/см<sup>3</sup>), C(1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>,

V – объём пробы, см<sup>3</sup>;

ρ – плотность раствора МЭА при температуре окружающего воздуха, г/см<sup>3</sup>.

### **Контроль точности измерений**

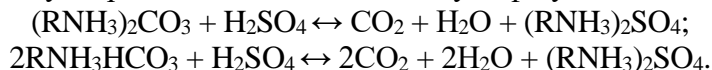
Проверку правильности выполнения всех процедур методики осуществляют по оперативному контролю допускаемого расхождения между параллельными наблюдениями. За результат измерения принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных наблюдений, абсолютное значение расхождения между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного 0,6% для массовой доли 5,7%.

## Методическая инструкция №2 Определение содержания CO<sub>2</sub> в растворе МЭА

Методика предназначена для определения содержания диоксида углерода в насыщенном CO<sub>2</sub> растворе моноэтаноламина.

### Метод измерения

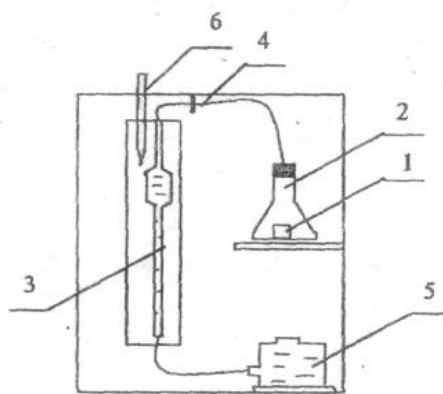
В результате взаимодействия H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с карбонатом и гидрокарбонатом этаноламония диоксид углерода выделяется в газовую фазу:



Количество выделившегося диоксида углерода определяется в газовой бюретке.

### Выполнение измерений

Прибор для измерения (рисунок 1.3) состоит из реакционного сосуда (колбы ёмкостью 250 см<sup>3</sup>), газоизмерительной бюретки на 100 см<sup>3</sup> с делением 0,2 см<sup>3</sup> и уравнительной склянки, заполненной насыщенным раствором NaCl. Бюретка соединена с реакционным сосудом резиновой трубкой.



1 – стаканчик; 2 – реакционная склянка;  
3 – бюретка; 4 – кран; 5 – уравнительная склянка; 6 – термометр.

Рисунок 1.3 Схема для определения CO<sub>2</sub> в растворе МЭА

В стаканчик 1, помещённый в реакционную склянку 2, вливают 1–5 см<sup>3</sup> раствора МЭА. Предварительно в реакционную склянку вносят 10–20 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с массовой долей 20%.

Реакционную склянку плотно закрывают пробкой и поворотом крана 4 бюретки 3 уравнивают давление, приводя его к атмосферному. Наклоняют реакционную склянку 2, чтобы содержимое стаканчика 1 смешалось с кислотой. Посредством уравнительной склянки 5 приводят давление внутри к атмосферному и замеряют объём выделившейся углекислоты.

Одновременно отмечают температуру газа по термометру в рубашке 6 измерительной бюретки и барометрическое давление.

Приводят объём газа к нормальным условиям.

### Вычисление результатов измерений

$$C(\text{CO}_2), \text{г/дм}^3 = \frac{44 \cdot V_0 \cdot 1000}{22260 \cdot V}$$

где:

V<sub>0</sub> – объём выделившегося CO<sub>2</sub>, приведённый к нормальным условиям, см<sup>3</sup>;

V – объём взятого на анализ раствора МЭА, см<sup>3</sup>.

Таблица 1.3 – Параметры процесса абсорбции CO<sub>2</sub> раствором МЭА

Технологические									Аналитические					
Время отбора проб	Расход			Плотность орошения	Температура в зоне реакции	Давление газа (вход)			Концентрация					
	Газа		Раствора МЭА			Избыточное	Абсолютное	Парциальное	МЭА в растворе		CO <sub>2</sub> в газе		CO <sub>2</sub> в МЭА	
	ВХОД	ВЫХОД							ВХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД		ВЫХОД
	мин	см <sup>3</sup> /мин	см <sup>3</sup> /мин			см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ·мин	°С	Па					Па	

Таблица 1.4 – Расчетные показатели процесса

№ опыта	W <sub>CO<sub>2</sub></sub>		α	N
	кг/с	кмоль/с		кмоль/м <sup>2</sup> ·с

### Содержание отчета

1) Массовую долю МЭА в растворе, подаваемом на абсорбцию, определяют по методической инструкции №1.

2) Концентрацию CO<sub>2</sub> в растворе МЭА определяют по методической инструкции №2.

3) Концентрацию диоксида углерода в смеси контролируют оптико-акустическим газоанализатором ГОА4-11 (или на хроматографе).

Принцип измерения газоанализатором основан на избирательном поглощении анализируемым компонентом инфракрасного излучения в диапазоне длин волн от 2 до 5 мкм. Поток инфракрасного излучения попеременно проходит соответственно через рабочую и сравнительную кюветы. При попадании в оптико-акустический приемник двух потоков излучения различной интенсивности в приёмной камере возникает пульсация давления. Эта пульсация передается гибкой мембраной, далее преобразуется в электрический сигнал. Сигнал усиливается, выпрямляется синхронным детектором и подаётся на вторичный прибор КСП-2. Предел допускаемой основной приведенной погрешности  $\sigma = \pm 4,0\%$ .

### Методы расчёта

1) Количество компонента, передаваемого при абсорбции из одной фазы в другую, рассчитывают по уравнению материального баланса:

$$W_{CO_2} = Q_1 \cdot y_1 - Q_2 \cdot y_2 = G_1 \cdot x_1 - G_2 \cdot x_2.$$

2) Степень карбонизации МЭА:

$$\alpha = \text{моль CO}_2 / \text{моль МЭА}.$$

3) Скорость абсорбции:

$$N = W_{CO_2} / F; \quad F = H_H \cdot S \cdot \sigma \cdot \varphi; \quad S = \pi \cdot D^2 / 4.$$



Условные обозначения, применяемые в расчёте:

$G_1 \approx G_2$  - расход МЭА до и после абсорбера,  $\text{дм}^3/\text{сек}$ ;

$Q_1$  - расход газовой смеси (вход в абсорбер),  $\text{дм}^3/\text{сек}$ ;

$Q_2$  - расход газовой смеси (выход из абсорбера),  $\text{дм}^3/\text{сек}$ ;

$y_1$  - концентрация  $\text{CO}_2$  в газе (вход в абсорбер),  $\text{дм}^3/\text{сек}$ ;

$y_2$  - концентрация  $\text{CO}_2$  в газе (выход из абсорбера),  $\text{дм}^3/\text{сек}$ ;

$x_1$  - концентрация  $\text{CO}_2$  в МЭА (выход),  $\text{г}/\text{дм}^3$ ;

$x_2$  - концентрация  $\text{CO}_2$  в МЭА (вход),  $\text{г}/\text{дм}^3$ ;

$N$  - скорость абсорбции,  $\text{г}/(\text{м}^2\text{-сек})$ ,  $\text{кмоль}/(\text{м}^2\text{-сек})$ ;

$F$  - поверхность контакта фаз,  $\text{м}^2$ ;

$H_n$  - высота слоя насадки,  $\text{м}$ ;

$S$  - площадь поперечного сечения абсорбера,  $\text{м}^2$ ;

$D$  - диаметр абсорбера,  $\text{м}$ ;

$\sigma$  - удельная поверхность сухой насадки,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;

$\varphi$  - коэффициент смоченности насадки.

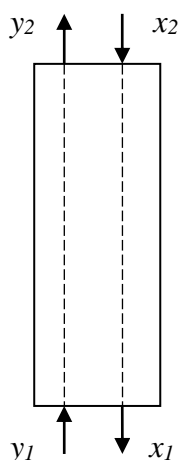


Рисунок 1.2 Схема технологических потоков в абсорбере

### Расчетные задания

1) В ходе работы проводят опыты, в каждом из которых меняют следующие условия процессов по заданию преподавателя:

- скорость подачи раствора МЭА на орошение;
- плотность орошения;
- скорость газа на абсорбцию;
- парциальное давление  $\text{CO}_2$ ;
- концентрацию МЭА в растворе;
- температуру.

Проводят технологический и аналитический контроль газа и раствора МЭА (не менее 5 замеров для каждого опыта) в соответствии с таблицей 1.3.

2) Рассчитывают  $W_{\text{CO}_2}$ ,  $\alpha$ ,  $N$  по формулам, приведенным выше. Расчётные показатели заносят в таблицу).

3) Строят графические зависимости  $\alpha$ ,  $N$  от изменяемых условий процесса: плотности орошения, температуры, парциального давления  $\text{CO}_2$  и т.д.

4) Делают выводы об области протекания процесса абсорбции и влиянии различных факторов на  $\alpha$  и  $N$ .

### Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Охарактеризуйте методы очистки технологического газа от  $\text{CO}_2$  в производстве аммиака.
2. Приведите основные химические реакции, протекающие при абсорбции  $\text{CO}_2$  этаноламинами.
3. Схема взаимодействия  $\text{CO}_2$  с МЭА по карбонатному механизму.

#### Повышенный уровень

1. Проанализируйте уравнение абсорбции  $\text{CO}_2$  этаноламинами.
2. Напишите уравнение кинетики процесса абсорбции  $\text{CO}_2$  в зависимости от области протекания процесса.
3. Способы интенсификации процесса очистки газа от  $\text{CO}_2$  этаноламинами.

### Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

#### Основная литература:

- 1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

### Тема 2. Производство азотной кислоты

#### Лабораторная работа 2. Изучение физико-химических основ селективной каталитической очистки «хвостовых» газов от оксидов азота.

Цель работы: практическое изучение процесса каталитической очистки «хвостовых» газов в производстве неконцентрированной азотной кислоты.

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

## Теоретическая часть

Для подготовки к проведению лабораторной работы необходимы знания следующих теоретических материалов.

Производство азотной кислоты из аммиака, осуществленное впервые в промышленных условиях В. Оствальдом и И.И. Андреевым, явилось большим достижением в развитии химической промышленности. Способ получения азотной кислоты из аммиака оказался более рентабельным, чем прямое взаимодействие атмосферного воздуха с кислородом.

Все промышленные методы получения азотной кислоты основаны на контактном окислении аммиака кислородом воздуха в оксид азота (II) в присутствии катализатора с последующей переработкой оксидов азота в кислоту путем поглощения их водой.

Промышленные системы производства разбавленной азотной кислоты различаются, главным образом, по давлению. В зависимости от применяемого давления их можно условно подразделить на следующие группы:

- системы, работающие при атмосферном давлении;
- системы, работающие при повышенном давлении (0,3 ÷ 0,9 МПа);
- системы, работающие комбинированным методом.

По первому способу обе стадии – окисление аммиака и поглощение оксидов азота водой – проводятся при атмосферном давлении. Этот способ отличается низкими энергетическими расходами, простотой оборудования и удобством его эксплуатации.

К недостаткам этого метода относятся большие капитальные затраты, получение азотной кислоты пониженной концентрации (не выше 50%), необходимость строительства дорогостоящего отделения для улавливания щелочных оксидов азота, содержащихся в отходящих газах, и специального цеха для переработки получаемых растворов, продукционная кислота может быть получена только после ввода в эксплуатацию всей системы.

По второму способу обе стадии проводятся под давлением 0,3 ÷ 0,9 МПа. К достоинствам систем, работающих при повышенном давлении, следует отнести значительно меньшие капитальные затраты при строительстве, выпуск более концентрированной азотной кислоты (на 6 ÷ 8% выше, чем в системах, работающих при атмосферном давлении), возможность ввода в эксплуатацию отдельных агрегатов системы, что позволяет получать азотную кислоту задолго до завершения строительства цеха.

Недостатками этих систем являются большой расход электроэнергии, более низкая степень конверсии аммиака (до 93%), меньше срок службы и повышенные потери катализатора.

Третий способ – комбинированный: окисление аммиака производится при атмосферном давлении, а поглощение оксидов азота – при повышенном давлении.

Практика работы азотных заводов показала, что осуществление процесса окисления аммиака под атмосферным давлением дает возможность получать наиболее высокие выходы по окислению (96 ÷ 98%). А процесс абсорбции оксидов азота под повышенным давлением позволяет сократить абсорбционный объем и исключить щелочное поглощение, а также снижает расход кислотостойкой стали.

К недостаткам комбинированных систем следует отнести увеличенные размеры контактных аппаратов и большое количество агрегатов.

В 1960-х годах разработан агрегат по производству азотной кислоты мощностью 120 тыс.т/год под давлением 0,73 МПа с использованием высокотемпературной каталитической очистки выхлопных газов, выпускающий продукцию в виде 53 – 58%  $\text{HNO}_3$ . Главной отличительной чертой этого агрегата является его автономность по

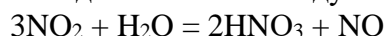
энергии. Энергия рекуперируется в результате установки на одной оси с турбокомпрессором газовой турбины.

В основу схемы АК – 72, разработанной в СССР в 72 г., 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 HNO<sub>3</sub>. Мощность такого агрегата 380 тыс.т/год.

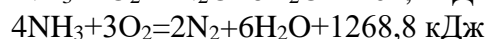
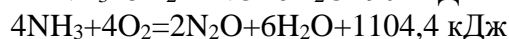
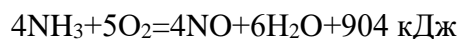
Практически все крупные установки для производства азотной кислоты, построенные за последние 20 лет, работают в режиме замкнутого энергетического баланса, т.е. привод компрессоров осуществляется за счет рационального использования тепла химических реакций.

Во всех промышленных способах получения разбавленной азотной кислоты основными стадиями являются: очистка сырья, каталитическое окисление аммиака, утилизация тепла, вывод из нитрозного газа реакционной воды, абсорбция оксидов азота, очистка газовых выбросов. К тенденциям развития этой технологии относятся: обеспечение наибольшей надежности конструкций аппаратуры и машинных агрегатов, повышение степени кислой абсорбции, а также степени использования тепла химических реакций и КПД энергии сжатых газов, снижение выбросов в атмосферу.

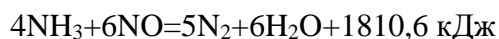
В настоящее время азотная кислота производится методом контактного окисления аммиака. Технология производства состоит из двух основных стадий: окисления аммиака до оксида азота и переработки ее в азотную кислоту. Последняя стадия включает окисление оксида азота до высших оксидов азота и последующее поглощение их водой.



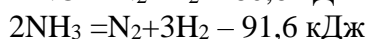
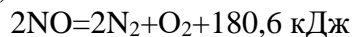
Исследования показывают, что при окислении аммиака на различных катализаторах и в зависимости от условий ведения процесса можно получить оксид азота, элементарный азот и оксид азота (I). В гомогенных условиях при горении аммиака в кислородсодержащей смеси образуется только молекулярный азот N<sub>2</sub>. Минимальная энергия поджигания стехиометрической АВС, содержащей 22 % (об.), составляет 680 МДж, температура горения такой смеси 2040 °С.



Одновременно возможны и другие параллельные и последовательные реакции, конечным продуктом которых является молекулярный азот, например взаимодействие оксида азота (II) с аммиаком.

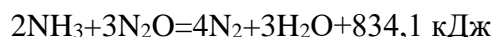


диссоциация оксида азота (II) и аммиака

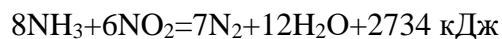


В газах после окисления аммиака может находиться также не прореагировавший, аммиак.

Появились данные о возможном взаимодействии оксида азота (I), образующегося по реакции (9.8) на платиноидных, и оксидных катализаторах при температурах ниже 500 °С, с аммиаком.



В случае проскока аммиака при охлаждении газа возникают условия для взаимодействия его с диоксидом азота



Термодинамические расчеты изменения свободной энергии показывают, что приведенные выше основные реакции практически не обратимы, т. е. в реальных условиях производства процесс будет определяться только скоростью этих реакций.

Исследованиям разложения оксидов азота в «хвостовых» газах производства азотной кислоты уделено большое внимание учёными России и зарубежья. В основном это обусловлено экологическими требованиями, выработанными развитыми странами и принятыми большинством правительств других стран, поскольку воздействие оксидов азота на окружающую среду является губительным не только для отдельно взятой страны, сбрасывающей вредные ингредиенты, но и для соседних государств, непричастных к этому. То есть, эта проблема имеет глобальный характер.

Оксиды азота, содержащиеся в «хвостовых» газах азотнокислотных производств, являются основными источниками загрязнения атмосферного воздуха. С отходящими газами в атмосферу обычно попадают оксид и диоксид азота ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) и продукты их взаимодействия ( $\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3$ ), а также оксид азота (I) –  $\text{N}_2\text{O}$ . Концентрация  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) после абсорбционной колонны может изменяться от 0,1 до 0,2 %об., и является следствием несовершенства процесса абсорбции.

В связи с высокой токсичностью оксидов азота содержание их в воздухе жестко ограничено: для рабочих зон предельно допустимые концентрации (ПДК) оксидов азота в пересчете на  $\text{NO}_2$  составляют 5 мг/м<sup>3</sup>, в приземном слое атмосферы – 0,086 мг/м<sup>3</sup>. Для снижения содержания оксидов азота в «хвостовых» газах до санитарных норм используются сорбционные и каталитические методы очистки.

### **Методы очистки «хвостовых» газов от оксидов азота**

Одним из наиболее распространенных абсорбционных способов является щелочное поглощение оксидов азота. В качестве поглотителей используются растворы соды, известкового молока, водная суспензия оксида магния. С целью улавливания оксидов азота из нитрозных газов иногда применяют серную кислоту или смесь серной и азотной кислот. При адсорбционных способах улавливания оксидов азота чаще всего используют силикагели, активированные угли, торфощелочные сорбенты, цеолиты.

Сорбционные методы имеют существенные недостатки: неполная очистка от оксидов азота, громоздкость, низкая производительность, регенерация сорбентов, трудности в автоматизации процесса очистки.

Наиболее перспективными для очистки «хвостовых» газов от оксидов азота являются каталитические методы, лишенные указанных недостатков. При подборе соответствующих катализаторов для превращения оксидов в ценные или инертные продукты можно использовать реакции окисления, разложения, восстановления.

Практическое значение приобрели методы, основанные на восстановлении оксидов азота водородом, азотоводородной смесью, оксидом углерода, природным, нефтяным и коксовым газами, аммиаком, парами керосина, мазутом и др.

При использовании указанных методов можно добиться высоких степеней превращения оксидов азота, содержащихся в выбросных газах. Каталитический способ очистки газов от оксидов азота различными восстановителями, кроме аммиака, протекает при условии связывания кислорода, присутствующего в газе. Восстановление оксидов азота аммиаком протекает селективно в присутствии кислорода, причем единственными продуктами реакции являются молекулярный азот и вода.

## Оборудование и материалы

1. Колба мерная емкостью 100 см<sup>3</sup> ГОСТ 1770-74
2. Микробюретка емкостью 2 см<sup>3</sup>
3. Пипетка емкостью 10 см<sup>3</sup> ГОСТ 29-228-91
4. Вакуумный насос
5. Ротаметр лабораторный
6. Фотоэлектроколориметр КФК-2, КФК-3, кюветы с толщиной поглощающего слоя  $l=50$  мм
7. Толстостенная склянка для отбора проб.
8. Лабораторная установка

## Реактивы

1. Калий йодистый (ч.д.а.) - 3% водный раствор. Раствор устойчив в течение суток.
2. Стандартный раствор йода, содержащий 0,2 мг I<sub>2</sub> в 1 см<sup>3</sup> раствора. 0,2г возогнанного йода количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 дм<sup>3</sup>, омывая бюкс водным раствором KI, содержащим 0,5 г KI в 1 дм<sup>3</sup> воды. Объем в колбе доводят до метки раствором KI и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

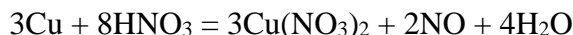
## Указания по технике безопасности

1. К работе на установке допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы в химической лаборатории.
2. Работу осуществлять под зонтом, при включенной вентиляции, не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.
3. При выполнении работы использовать индивидуальные средства защиты.
4. При работе по определению «Азота общего в аммиачной селитре» выполнять правила безопасной работы па перегонных установках и «Инструкция по обслуживанию лабораторных газовых гарелок».
5. После проведения работы используемую посуду тщательно помыть, рабочее место убрать.
6. Выключить вытяжную вентиляцию.

## Задания

Лабораторная установка представлена на рисунке 2.1.

Оксид азота получают взаимодействием металлической меди с разбавленной азотной кислотой по реакции:

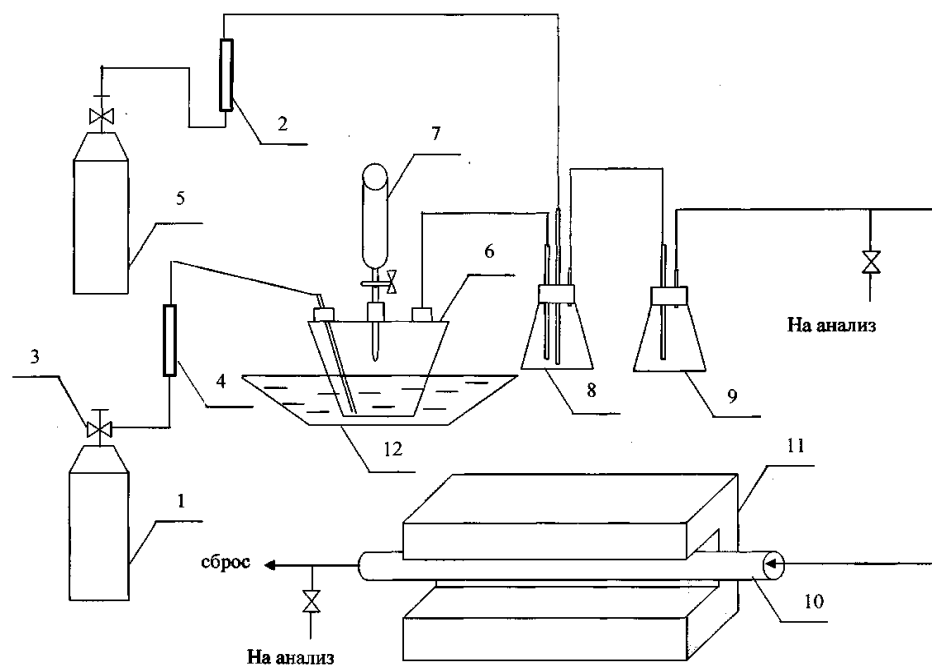


Стружки меди помещают в трехгорлую колбу 6, проверяют герметичность системы. Продувают установку азотом из баллона с азотом 1. Разогревают катализатор до требуемой температуры в печи 11. Из капельной воронки 7 приливают в избытке азотную кислоту концентрацией 30-35% (масс). Задают по ротаметру 4, используя вентиль тонкой регулировки 3, количество азота, необходимое для поддержания концентрации NO<sub>x</sub> в газовой смеси в пределах 0,1-0,2% (об). Из баллона 5 подают в смеситель 8 необходимое количество аммиака, фиксируемое ротаметром 4. В смесителе и каплеотбойнике 8, 9 происходит смешение компонентов и предотвращается попадание капель азотной кислоты в систему. Далее газовая смесь поступает в кварцевый реактор 10, заполненный катализатором АВК-10. Пробы для анализа отбираются параллельно до и после реактора каталитической очистки.

Для поддержания постоянной скорости реакции образования оксида азота необходимо приливать через определенные промежутки времени из капельной воронки 7 азотную кислоту.

Не следует допускать заметного разогревания смеси в трехгорлой колбе 6 во избежание образования оксидов азота с другой степенью окисления. Поэтому рекомендуется охлаждать реакционную склянку холодной водой.

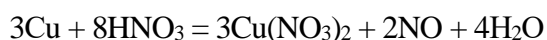
*Примечание:* расходы газов устанавливаются в соответствии с заданием преподавателя.



1 – баллон с азотом; 2, 4 – ротаметр; 3 – вентиль тонкой регулировки; 5 – баллон с аммиаком; 6 – трехгорлая колба; 7 – капельная воронка; 8 – смеситель; 9 – каплеотбойник; 10 – кварцевый реактор; 11 – печь; 12 – охлаждающая емкость.

*Рисунок 2.1 – Схема установки каталитического восстановления оксидов азота аммиаком*

Лабораторная установка представлена на рисунке 2,1. Оксид азота получают взаимодействием металлической меди с разбавленной азотной кислотой:



Обрезки меди (проволока, стружка) помещают в трехгорлый тубус 6. Проверяют герметичность системы. Продувают установку азотом из генератора азота 1. Разогревают катализатор до требуемой температуры. Из капельной воронки 7 приливают в избытке азотную кислоту концентрацией 30-35% (масс). Задают по ротаметру 4 используя вентиль тонкой регулировки 3 количество азота необходимого для поддержания концентраций оксида азота в пределах 0,1-0,2% (об.). Регулируемым ротаметром 5 подают в смеситель 9 необходимое количество метана. В смесителе и каплеотбойнике 9, 10 происходит смешение компонентов и предотвращается попадание капель азотной кислоты в систему. Далее газовая смесь поступает в кварцевый реактор, заполненный катализатором АПК-2. Пробы для анализа отбираются параллельно до и после реактора.

Для поддержания постоянной скорости реакции образования оксида азота необходимо приливать через определенные промежутки времени из капельной воронки 7 азотную кислоту.

Не следует допускать заметного разогревания смеси в тубусе 6 во избежание образования оксидов азота с другой степенью окисления. Поэтому рекомендуется охлаждать реакционную склянку холодной водой.

### **Фотометрическое определение оксидов азота**

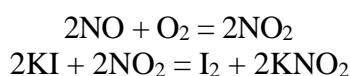
#### ***Область применения***

Данная методика применяется для определения содержания  $\text{NO}_x$  в хвостовых газах до и после реактора каталитической очистки в производстве неконцентрированной азотной кислоты.

#### ***Сущность метода***

Метод основан на окислении  $\text{NO}$  кислородом воздуха и последующем взаимодействии  $\text{NO}_2$  с йодистым калием, в результате чего выделяется йод, окрашивающий раствор в желтый цвет. Оптическая плотность окрашенного раствора, определенная фотометрическим методом, характеризует содержание оксида азота.

#### ***Химизм***



#### ***Построение калибровочного графика***

В мерные колбы емкостью  $100 \text{ см}^3$ , содержащие  $50 \text{ см}^3$  йодистого калия с помощью микробюретки приливают  $0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 \text{ см}^3$  стандартного раствора йода и доводят объем до метки раствором йодистого калия. Сразу же раствор фотометрируют в кювете  $l=50 \text{ мм}$ , с рабочей длиной волны  $\chi = 400 - 410 \text{ нм}$  относительно раствора йодистого калия. По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс количество  $\text{см}^3$  стандартного раствора йода, а по оси ординат - соответствующие оптические плотности.

#### ***Отбор проб***

Склянку для отбора проб предварительно калибруют. Для этого склянку закрывают пробкой с краном и взвешивают на технических весах. Затем заполняют дистиллированной водой так, чтобы под пробкой и в канале крана не было пузырьков воздуха и снова взвешивают. Разность весов в г равно ёмкости склянки в  $\text{см}^3$ . Емкость склянки определяют один раз.

В калибровочную склянку пипеткой переносят  $100 \text{ см}^3$  3% раствора йодистого калия и эвакуируют при помощи вакуумного насоса до остаточного давления  $200-250 \text{ мм рт. ст.}$  Затем склянку проверяют на герметичность, для чего переворачивают ее горлом вниз, при этом через раствор в склянке не должен барботировать воздух. В противном случае необходимо снова смазать кран, эвакуировать и проверить на герметичность. Если склянка герметична, измеряют разряжение в ней, соединяя кран с вакууметром.

При отборе пробы газа, находящегося под разряжением к пробоотборной линии присоединяют последовательно каплеотбойник и тройник. К одному концу тройника подсоединяют эвакуированную продувочную склянку, к другому - пробоотборную склянку. Открывая кран на продувочной склянке продувают пробоотборную линию, затем открывают кран на пробоотборной склянке и отбирают газ до прекращения пробулькивания пузырьков газа через раствор, склянка при этом расположена в положении - кран вниз (при отборе пробы необходимо установить минимальное пробулькивание).

По окончании отбора пробы закрывают кран, отсоединяют склянку от пробоотборной линии и выдерживают в лаборатории до принятия газом комнатной температуры. Затем отмечают окружающую температуру и замеряют остаточное давление.



### **Ход определения**

Для окисления NO в склянку осторожно впускают технологический кислород или воздух, не содержащий оксидов азота до выравнивания давления с атмосферным давлением. Затем кран на склянке закрывают и выдерживают 20-25 мин периодически встряхивая. По истечении 25 мин раствор фотометрируют в кювете с  $l=50$  мм при длине волны 400-410 нм относительно раствора йодистого калия.

### **Содержание отчета**

Содержание NO<sub>x</sub> в пересчете на NO<sub>2</sub> в % (об.) рассчитывается по формуле:

$$C_{NO_2} = \frac{a \cdot 0,0353 \cdot 100}{V_0}$$

где:  $a$  - объем стандартного раствора йода, найденного по калибровочному графику, см<sup>3</sup>;

0,0353 - объем NO<sub>x</sub>, соответствующий 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора йода, см<sup>3</sup>;

100 - пересчет в проценты;

$V_0$  - объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, см<sup>3</sup>.

$$V_0 = \frac{(V - 100) \cdot 273 \cdot (P_1 - P_2)}{760 \cdot (273 + t)}$$

где:  $V$  - объем склянки пробоотборной, см<sup>3</sup>;

100 - объем 3 % раствора йодистого калия, см<sup>3</sup>;

$P_1$  - разряжение до отбора пробы, мм рт. ст.;

$P_2$  - разряжение после отбора пробы, мм рт. ст.;

760 - нормальное давление, мм рт. ст.;

273 - нормальная температура, К;

$t$  - температура, °С.

### **Контрольные вопросы**

#### **Базовый уровень**

1. Влияние оксидов азота на окружающую среду. ПДК.
2. Методы очистки «хвостовых» газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты.
3. Основные восстановители, применяемые при каталитическом восстановлении оксидов азота, реакции, протекающие с их участием.
4. Охарактеризовать катализаторы восстановления оксидов азота с точки зрения эффективности очистки и экономической целесообразности.
5. Методы определения оксидов азота до и после реактора очистки.

#### **Повышенный уровень**

1. Восстановление оксидов азота водородом. Преимущества и недостатки.
2. Преимущества восстановления оксидов азота углеводородами и оксидом углерода, сложности, возникающие в процессе реализации.
3. Отличительные особенности восстановления оксидов азота аммиаком, побочные реакции.

### **Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме**

## Основная литература:

1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

## Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

## Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

## Тема 4. Производство аммиачной селитры.

### Лабораторная работа 3. Получение растворов аммиачной селитры различной концентрации

Цель работы: практическое изучение стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры.

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

### Теоретическая часть

#### Физико-химические свойства аммиачной селитры

Аммиачная селитра - (нитрат аммония)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  имеет молекулярную массу 80,043; чистый продукт - бесцветное кристаллическое вещество, содержащее 60% кислорода, 5% водорода и 35% азота ( по 17,5 % в аммиачной и нитратной формах). Технический продукт содержит не менее 34,0 % азота.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические свойства аммиачной селитры (нитрата аммония)

Плотность, т/м <sup>3</sup> :	
Истинная	1,690-1,725
Насыпная при влажности гранулированного продукта 1% и 20 °С:	
при плотной упаковке	1,164

при неплотной упаковке	0,826
Температура плавления °С	169,6
Теплота плавления, кДж/кг.	73,21
Теплота образования кристаллической модификации IV при 25 с и 0,101 МПа, кДж/моль	365,6

Таблица 2.2 – Значение угла естественного откоса гранулированной аммиачной селитры различной влажности при размере гранул 1-3 мм без добавок и с разным содержанием добавок неорганических солей

Добавка	1.1.1.1.1.1.1 Влажность, %	Угол град.
-	0,14	22
-	0,40	24-30
-	1,00	39
0,8% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,11	23-24
0,18% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	23-24
Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.33% MgO)	0,5	28

Аммиачная селитра отличается большой гигроскопичностью, что является одной из причин ее слеживаемости. Оценкой гигроскопичности является ее гигроскопическая точка, которая соответствует относительной влажности воздуха, при которой вещество не увлажняется и не подсыхает (равновесная относительная влажность). Гигроскопическая точка является функцией температуры.

t, С .....	10	15	0	25	30	40	50
h, %...	...75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Аммиачная селитра представляет собой окислитель, способный поддерживать горение. При нагревании ее в замкнутом пространстве, когда продукты терморазложения не могут свободно удаляться, селитра может при некоторых условиях взрываться (детонировать). Она может взрываться также под воздействием сильных ударов, например, при инициировании взрывчатыми веществами.

#### Кристаллические модификации

Нитрат аммония в зависимости от температуры существует в пяти кристаллических модификациях, термодинамически устойчивых при атмосферном давлении (таблица 3.3). Каждая модификация существует лишь в определенной области температур, и переход (полиморфный) из одной модификации в другую сопровождается изменениями кристаллической структуры, выделением (или поглощением) тепла, а так же скачкообразным изменением удельного объема, теплоемкости, энтропии и т.д. Полиморфные переходы являются обратными - энантиотропными.

Таблица 2.3 – Условия существования кристаллической модификации.

Модификация, вид симметрий	Интервал температуры, °С	Параметры кристаллической решетки, нм			Объем элементарной ячейки, нм
		A	B	C	
1.1.1.1.1.1.1 I, кубическая	169,6-125,8	0,44	0,44	0,44	0,085
II, тетрагональная	125,8-84,2	0,575	0,575	0,495	0,164
III, ромбическая	84,2-32,2	0,706	0,766	0,58	0,314

1.1.1.1.1.1.2 IV, ромбическая	32,2-(-16,9)	0,575	0,545	0,496	0,155
V,тетрагональная	(-16,9)-(-50)	0,603	0,803	0,983	0,634

Влияние влаги и добавок неорганических солей на модификационные превращения Термодинамические температуры модификационных превращений нитрата аммония можно изменить лишь введением добавок неорганических солей, которые изменяют его кристаллическую решетку в случае образования твердых растворов или химических соединений. Переход из одной модификации в другую сопровождается изменением кристаллической структуры и объема элементарной ячейки. Параметры кристаллических решеток модификаций II и IV отличаются незначительно (см. таблицу 3.3), поэтому стремятся предотвратить переход II в III и заменить его переходом II в IV. Такой характер превращений для чистой аммиачной селитры возможен при содержании влаги меньше 0,1%. Введение добавок неорганических солей расширяет предел содержания влаги, при котором в процессе охлаждения не образуется модификации III.

Добавки, вводимые в растворы и плавы аммиачной селитры можно разделить на следующие группы:

- добавки, связывающие свободную влагу;
- добавки, влияющие на процесс полиморфных превращений;
- добавки, образующие центры кристаллизации.

#### Добавки, связывающие воду

К таким добавкам относятся нитрат магния –  $Mg(NO_3)_2$  (магнезиальная добавка), который в безводном состоянии может присоединить шесть молекул воды, образуя гексагидрат нитрата магния  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . При содержании воды (по Фишеру) в готовом продукте 0,3% оптимальное содержание в нем  $Mg(NO_3)_2$  составляет (в пересчете на  $MgO$ ) 0,36 % (масс.). К этой же группе добавок относится доломитная добавка.

#### Добавки, влияющие на процесс полиморфных превращений

К этому виду добавок, применяемых в промышленности, относятся сульфатная, фосфатно-сульфатная, фосфатно-сульфатно-боратная добавки.

Сульфатная добавка представляет собой сульфат аммония, вводимый в раствор аммиачной селитры из расчета содержания его в готовом продукте 0,3-0,7%  $(NH_4)_2SO_4$ .

Фосфатно-сульфатная добавка вводится из расчета содержания в готовом продукте 0,3-0,5%  $P_2O_5$  и 0,05-0,2 %  $(NH_4)_2SO_4$ .

Применение фосфатно-сульфатной добавки сочетают с обработкой гранул ПАВ. Фосфатно-сульфатно-боратная добавка-компоненты вводят в раствор аммиачной селитры в виде водных растворов ортоборной кислоты, чистого диаммонийфосфата и технического сульфата аммония из расчета содержания их в готовом продукте соответственно 0,2%, 0,2 %, 0,01%.

#### Добавки, образующие центры кристаллизации

В качестве добавок, образующих центры кристаллизации, могут применяться порошки бентонитовой глины, кизельгура, каолина, нерлита и др. Указанная добавка повышает прочность гранул.

#### Обработка гранул

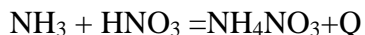
Гранулы обрабатывают ПАВ – диспергатором НФ; обработка ПАВ снижает слеживаемость гранул при перевозке и хранении аммиачной селитры.

Опудривающие добавки, применяемые для снижения слеживаемости - мел, диатомит, каолин и др.

Эффективное средство для устранения слежавшихся гранул- комбинированная обработка их ПАВ с последующим опудриванием.

#### Физико-химические основы процесса нейтрализации

Процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком описывается реакцией:



Реакция практически необратимая, протекает с большой скоростью без образования побочных продуктов. В процессе нейтрализации выделяется большое количество теплоты, определяемое тепловым эффектом реакции, концентрацией исходной азотной кислоты и температурой реагентов. В ходе работы исследуются оптимальные условия для проведения процесса нейтрализации, анализа совместного влияния на этот процесс таких параметров, как концентрация азотной кислоты, температура исходных реагентов.

Наиболее широкое распространение получили установки, в которых процесс нейтрализации осуществляют под давлением, близким к атмосферному (избыточное давление сокового пара 5-20 кПа). Использование 58-60%  $\text{HNO}_3$  с предварительным подогревом исходного сырья дает возможность при атмосферном давлении получить раствор высокой концентрации (до 92-95 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

### Оборудование и материалы Методическая инструкция №1

#### РЕАКТИВЫ:

Натрия гидроксид, х.ч., растворы молярной концентрации с  $C(\text{NaOH}) = 0,1$  или  $0,25$  моль/дм<sup>3</sup>.

Калий фталевокислый кислый по НД, ч.д.а., или кислота янтарная, х.ч., перекристаллизованные, или кислота щавелевая, х.ч.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0.1%.

Метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,2 %, приготовленный при нагревании.

Бромкрезоловый зеленый, спиртовой раствор с массовой долей 0,1%, или метиленовый голубой (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %, приготовленный при слабом нагревании. Смешанный кислотнo-основной индикатор (метиловый красный и бромкрезоловый зеленый или метиловый красный и метиленовый голубой).

Формалин технический, раствор с массовой долей 25%.

Спирт этиловый ректифицированный технический.

Вода дистиллированная.

Фильтры обеззоленные («синяя лента»).

#### АППАРАТУРА:

Весы лабораторные общего назначения модель ВЛР-200 по ГОСТ 24104 или весы другого типа с пределом взвешивания 200 г. ценой наименьшего деления не более  $1 \cdot 10^{-4}$  г, не ниже 2-го класса точности.

Набор гирь Г-2—210 по ГОСТ 7328.

Секундомер любого типа.

Колба 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Бюретки вместимостью 10,25,50 см<sup>3</sup>.

Пипетки вместимостью 5,10,25 см<sup>3</sup>.

Цилиндр 1(3)-50 по ГОСТ 1770.

Колба Кн-2-250-34 по ГОСТ 25336.

Капельница 3-7/11 ТХС по ГОСТ 25336.

Промывалка любого исполнения.

Встряхиватель механический, ротационный или реверсивный.

Шпатель 2(3) или ложка 2(3) по ГОСТ 9147.

### **Методическая инструкция №2**

#### ***Применяемые приборы, реактивы и растворы:***

Прибор для отгонки аммиака (см. рисунок 3.1.);

Электрическая плитка или колбонагреватель;

Натрия гидроксид, 40%-ный, 0,5 н. и 0,1 н. растворы;

Реактив Несслера;

Сплав Дебарда, растертый в металлической ступке до размера частиц приблизительно 1 мм;

Метиловый красный (индикатор);

Метиленовый голубой (индикатор);

Вода дистиллированная;

Кислота серная 0,5 н. и 0,1 н. растворы;

Спирт этиловый технический.

Индикатор смешанный готовят следующим образом: 100 см<sup>3</sup> 0,03%-ного раствора метилового красного в 70 %-ном этиловом спирте смешивают с 15 см<sup>3</sup> 0,1 %-ного раствора метиленового голубого в воде.

#### **Указания по технике безопасности**

7. К работе на установке допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы в химической лаборатории.
8. Работу осуществлять под зонтом, при включенной вентиляции, не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.
9. При выполнении работы использовать индивидуальные средства защиты.
10. При работе по определению «Азота общего в аммиачной селитре» выполнять правила безопасной работы на перегонных установках и «Инструкция по обслуживанию лабораторных газовых гарелок».
11. После проведения работы используемую посуду тщательно помыть, рабочее место убрать.
12. Выключить вытяжную вентиляцию.

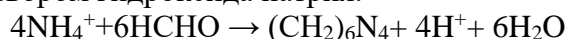
#### **Задания**

1. Определить концентрацию  $\text{NH}_4\text{OH}$  в исходном растворе.
2. Приготовить различные концентрации разбавленной азотной кислоты.
  3. Рассчитать количество разбавленной азотной кислоты необходимой для нейтрализации навески  $\text{NH}_4\text{OH}$  (навеска одинакова в каждом из опытов).
  4. После подготовки и расчета реагентов проводят нейтрализацию  $\text{HNO}_3$  раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в реакторе. В качестве реактора используют изолированный стакан с мешалкой.
  5. В процессе нейтрализации замеряют: температуру исходных веществ, максимальную температуру, время опыта (время постоянно).
  6. После проведения процесса нейтрализации и замера всех необходимых параметров пульпу переносят в склянку с пробкой и взвешивают.
  7. В каждой склянке определяют  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $N_{\text{общ}}$  по методическим инструкциям №1,2.
  8. Результаты замеров и аналитических данных заносят в таблицу 2.5.

### **Методическая инструкция №1**

#### ***Метод определения азота аммонийного***

Метод основан на взаимодействии аммонийного азота с формальдегидом с образованием кислоты и гексаметилентетрамина и последующем оттитровывании выделившейся кислоты раствором гидроксида натрия.



### ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

*Определение коэффициента поправки  $K$  для молярной концентрации раствора гидроксида натрия*

При определении коэффициента поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия с  $C(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> навеску янтарной кислоты массой 0,25 г или кислого фталевокислого калия массой 0,5 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, раствор янтарной кислоты нагревают до кипения. Затем добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Точную молярную концентрацию раствора гидроксида натрия  $C$ , моль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$C_0 = \frac{m_0 \cdot 1000}{M \cdot V_0},$$

где:

$m_0$  – масса навески установочного вещества, г;

$M$  – молярная масса эквивалента установочного вещества, г/моль;

$V_0$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование навески, см<sup>3</sup>.

Коэффициент поправки  $K$  вычисляют по формуле:

$$K = \frac{C_0}{0,1},$$

где:

$C_0$  – действительная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>;  
0,1 – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>.

Аналогично определяют коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия  $C(\text{NaOH}) = 0,25$  моль/дм<sup>3</sup>, увеличив навеску установочного вещества в 2,5 раза.

### ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску удобрения массой 3-5 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, приливают 2/3 вместимости колбы дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и перемешивают (в зависимости от растворимости удобрения) вручную или на механическом встряхивателе в течение 5-30 мин. Затем объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и при необходимости фильтруют через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата. 25 см<sup>3</sup> полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 3-5 капель раствора смешанного индикатора и при получении розово-фиолетового окрашивания раствора (кислые растворы удобрения) нейтрализуют раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией  $C(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> до зеленого окрашивания.

Затем в колбу приливают 25 см<sup>3</sup> раствора формалина, предварительно нейтрализованного раствором гидроксида натрия с  $C(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в присутствии фенолфталеина, и через 1 мин титруют раствором гидроксида натрия малярной концентрации с  $(\text{NaOH}) = 0,1$  или  $0,25$  моль/дм<sup>3</sup> в присутствии фенолфталеина до перехода розово-фиолетовой окраски через зеленую в слабо-фиолетовую, устойчивую в течение 1 мин.

#### **ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ**

Массовую долю аммонийного азота  $X$ , %, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot C \cdot 14 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot 1000}$$

где:

$V$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;

$K$  – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия;

$C$  – заданная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, равная 0,1 или 0,25 моль/дм<sup>3</sup>;

14 – молярная масса эквивалента азота, г/моль;

$m$  – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,3 % при доверительной вероятности  $P = 0,95$  (для массовых долей азота 14,0 – 35,0 %).



**Методическая инструкция №2**  
**Метод определения суммы аммиачного и нитратного азота**  
**(метод Деварда)**

Сущность метода заключается в восстановлении нитратного азота до аммиачного сплавом Деварда, с последующей отгонкой аммиака и его титрометрическим определением.

**Проведение анализа**

1,5–2 г удобрения в зависимости от содержания азота взвешивают с погрешностью, не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Мутные растворы фильтруют через фильтр «синяя лента». Затем откалиброванной пипеткой отбирают 50 см<sup>3</sup> раствора и переносят в реакционную колбу (рисунок 3.1). Навеска удобрения может быть внесена непосредственно в реакционную колбу, если удобрение полностью растворимо. Проба, вносимая в реакционную колбу, должна содержать не более 60 мг нитратного азота. После этого в колбу добавляют 2–3 г сплава Деварда и 100–300 см<sup>3</sup> воды. Колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и приемником.

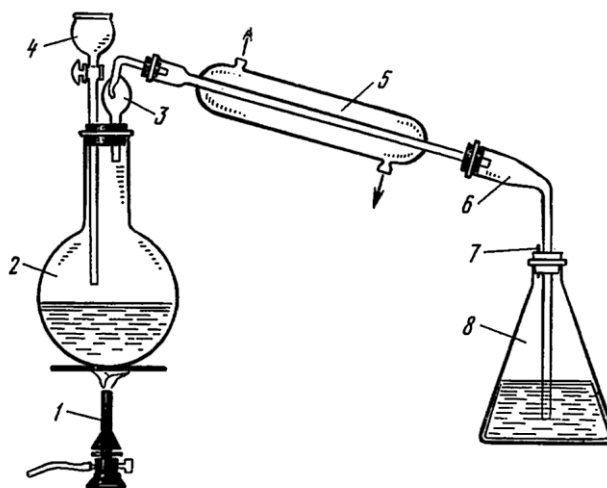
Из бюретки в приемник наливают 25–50 см<sup>3</sup> 0,5 н. или 0,1 н. раствора серной кислоты, добавляют 3 капли смешанного индикатора и небольшое количество воды для того, чтобы барбатер был закрыт жидкостью.

В круглодонную колбу из капельной воронки осторожно приливают от 40 см<sup>3</sup> 40 %-ного раствора гидроксида натрия. После прекращения бурной реакции колбу нагревают на электропитке и кипятят раствор до тех пор, пока не отгонится 2/3 жидкости из колбы. После этого проверяют отсутствие аммиака в конденсате, для этого отсоединяют приемник, обмывают конец барбатера, набирают в пробирку около 1 см<sup>3</sup> конденсата и прибавляют несколько капель реактива Несслера.

При отсутствии аммиака не должно появляться желтой окраски. После окончания отгонки приемник с холодильником отсоединяют, промывают холодной водой, сливая промывные воды в приемник, и избыток кислоты оттитровывают 0,5 н. или 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски от фиолетовой через серую до зеленой.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Азот в контрольном опыте определяют ежедневно и при применении новых реактивов. Масса навески анализируемого удобрения, условия растворения и количество реактивов указывают в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на удобрение.



1 – газовая горелка (нагреватель); 2 – круглодонная термостойкая колба;  
 3 – каплеуловитель; 4 – капельная воронка;  
 5 – холодильник; 6 – аллонж;  
 7 – отвод; 8 – приемник

Рисунок 2.1 – Прибор для отгонки аммиака

### Обработка результатов

Массовую долю азота в удобрении ( $X_3$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50},$$

где:

$V$  – объем точно 0,5 н. или 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем точно 0,5 н. или 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты в анализируемой пробе, см<sup>3</sup>;

$K$  – количество азота, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия (для 0,5 н. раствора  $K = 0,007$ , для 0,1 н. раствора  $K = 0,0014$ ), г;

$m$  – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,3 % при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

По полученным данным составляют таблицу материального баланса (таблица 2.6)

Таблица 2.6 – Материальный баланс

Приход	м, г	% масс.	Расход	м, г	% масс.
HNO <sub>3</sub>			NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		
NH <sub>4</sub> OH			Масса испарившихся газов и воды		
Итого:			Итого:		

### Тепловой расчет нейтрализации

*Приход тепла:*

1. Теплота вносимая раствором аммиака:

$$Q_1 = m(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot C(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot t_1,$$

где:

$m(\text{NH}_4\text{OH})$ ,  $C(\text{NH}_4\text{OH})$ ,  $t_1$  – масса, теплоемкость и температура раствора аммиака.

2. Теплота, вносимая азотной кислотой:

$$Q_2 = m(\text{HNO}_3) \cdot C(\text{HNO}_3) \cdot t_2,$$

где:

$m(\text{HNO}_3)$ ,  $C(\text{HNO}_3)$ ,  $t_2$  – масса, теплоемкость и температура азотной кислоты.

3. Теплота реакции образования нитрата аммония с учетом теплоты разбавления азотной кислоты (рисунок 3.2). Часть этого тепла расходуется на разбавление аммиачной селитры. Выделится тепла:

$$Q_3 = (m(\text{HNO}_3) + m(\text{NH}_4\text{OH})) \cdot (Q_{\text{обр}} - Q_{\text{раств}}),$$

где:

$Q_{\text{обр}}$  – теплота образования  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , кДж;

$Q_{\text{раств}}$  – теплота, затрачиваемая на растворение аммиачной селитры, кДж.

Общий приход тепла:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

*Расход тепла:*

1. Теплота, уходящая с раствором аммиачной селитры:

$$Q_4 = (m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m_{\text{пот}}) \cdot C(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot t_{\text{кип}},$$

где:

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  – масса раствора селитры, г;

$m_{\text{пот}}$  – масса потерь аммиака и кислоты, г;

$C(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  – теплоемкость раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , кДж/кг·град;

$t_{\text{кип}}$  – температура кипения раствора селитры, °С.

Определим температуру кипения  $t_4$  насыщенного водяного пара при давлении равном атмосферному. Находим температуру кипения раствора селитры при атмосферном давлении  $t_3$ . Рассчитываем температурную депрессию:

$$\Delta t = t_3 - 100$$

Температура кипения раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  определяем по формуле:

$$t_{\text{кип}} = t_4 + \Delta t \cdot \eta,$$

где:

$\eta$  – коэффициент температурной депрессии при любом давлении.

Значение коэффициента  $\eta$  в зависимости от температуры насыщенного пара приведены в таблице 3.8.

2. Теплота, расходуемая на испарение воды из раствора:

$$Q_5 = m_{\text{сок. п.}} \cdot \Delta H,$$

где:

$m_{\text{сок. п.}}$  – количество образующегося сокового пара, кг;

$\Delta H$  – энтальпия исходного пара при атмосферном давлении, кДж/моль

3. Теплопотери в окружающую среду:

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{прих}} - (Q_4 + Q_5)$$

Рассчитать ее долю от общего расхода тепла:

$$\frac{Q_{\text{пот}}}{Q_{\text{раст}}} * 100\%$$

Эта величина не должна составлять больше 5%. Все значения вносим в таблицу теплового баланса (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Тепловой баланс

<i>Приход</i>		<i>Расход</i>	
Статья	кДж	статья	кДж
С аммиаком		С раствором $\text{NH}_4\text{NO}_3$	
С $\text{HNO}_3$		С соковым паром	
Тепло реакции нейтрализации		Потери в окружающую среду	
Всего:		Всего:	

Таблица 2.8 – Коэффициент температурной депрессии

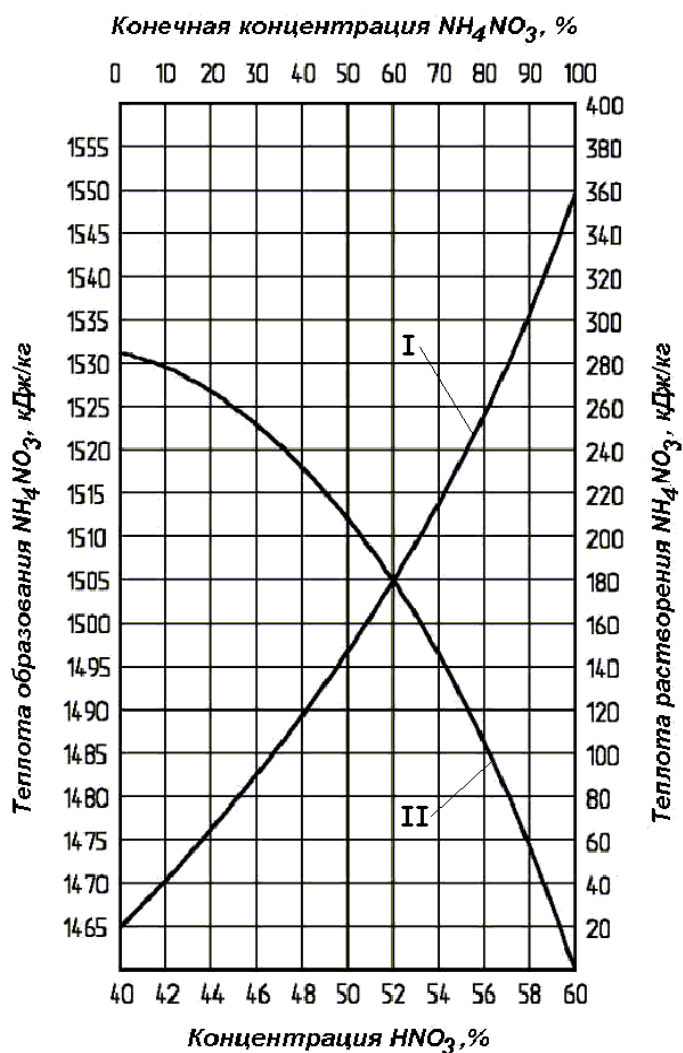
t, °C	η
135	1,2525
130	1,2135
125	1,1757
120	1,1318
115	1,1025
110	1,0674
105	1,0333
100	1
95	0,9677
90	0,9362
85	0,9056
80	0,8755
75	0,8463
70	0,8177
65	0,7899
60	0,7628
55	0,7364
50	0,7106
45	0,6854
40	0,6609

Таблица 2.9 – Теплоемкость HNO<sub>3</sub>( кДж/кг·град)

Концентрация раствора HNO <sub>3</sub> , %	20°C	40°C	60°C
25	3,266	3,291	3,349
30	3,182	3,199	3,266
55	2,763	2,826	2,889
60	2,68	2,738	2,805
70	2,47	2,525	2,654

Таблица 2.10 – Удельная теплоемкость водных растворов

t, °C	Концентрация водного раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , %	C, кДж/кг·град
26-37	28,5	3,0258
18	47,1	2,918
20-52	63,9	2,5548



Кривая I – теплота образования  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с учетом теплоты разбавления  $\text{HNO}_3$ ; кривая II – теплота растворения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Рисунок 2.2 – Зависимость теплового эффекта реакции получения аммиачной селитры от концентрации  $\text{HNO}_3$  и конечной концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### Содержание отчета

1. По полученным аналитическим данным определяют концентрацию  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и каждом из опытов.
2. Рассчитывают количество полученной  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
3. Определяют количество полученного сокового пара.
4. Составляют материальный баланс процесса.
5. Подтверждают полученные результаты тепловым расчетом.

#### Задание

1. В ходе работы проводят опыты в каждом из которых меняют следующие условия процесса нейтрализации по заданию преподавателя:

- концентрацию исходных реагентов;
- температуру исходных реагентов;
- время проведения процесса.

Таблица 2.5 – Результаты замеров и аналитических данных

№ опыта	Расчетные величины				Аналитические данные					Технологические параметры						
	Аммиак		HNO <sub>3</sub>		N <sub>амм</sub> , %масс	N <sub>амм</sub> , Г	N <sub>общ</sub> , %масс	N <sub>общ</sub> , Г	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , Г	Общая навеска, г	Масса пробы конечная, г	Масса ипарив. газов и паров, г	T <sub>исх</sub> NH <sub>3</sub> , °C	T <sub>исх</sub> HNO <sub>3</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C	τ опыта, max
	Навеска NH <sub>4</sub> OH, г	100% NH <sub>3</sub> , г	Навеска HNO <sub>3</sub> , г	Кол-во HNO <sub>3</sub>												

### Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Основные физико-химические свойства аммиачной селитры.
2. В каких кристаллических модификациях существует аммиачная селитра?
3. Перечислите добавки, вводимые в растворы и плавы аммиачной селитры.
4. Физико-химические основы процесса нейтрализации.

Повышенный уровень

1. На чем основан метод определения азота аммонийного?
2. На чем основан метод определения суммы аммиачного и аммонийного азота?

### Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

#### Основная литература:

- 1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая. – Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты. - СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

**Тема 5. Производство карбамида.**  
**Лабораторная работа 4. Определение массовой доли азота, биурета, свободного аммиака в карбамиде**

Цель работы: практическое изучение состава карбамида.

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

**Теоретическая часть**

Карбамид  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – диамид угольной кислоты, называемый также мочевиной, в чистом виде представляет собой бесцветные не имеющие запаха кристаллы с плотностью при  $25^\circ\text{C}$   $1330 \text{ кг/м}^3$ , плавящиеся при  $132,7^\circ\text{C}$ . Технический продукт – белые или желтоватые кристаллы в форме иглообразных ромбических призм. При нагревании под атмосферным давлением до температуры плавления карбамид начинает разлагаться с выделением аммиака. Сначала он изомеризуется в цианат аммония, который диссоциирует на циановую кислоту и аммиак:



Циановая кислота, взаимодействуя с карбамидом, образует биурет:

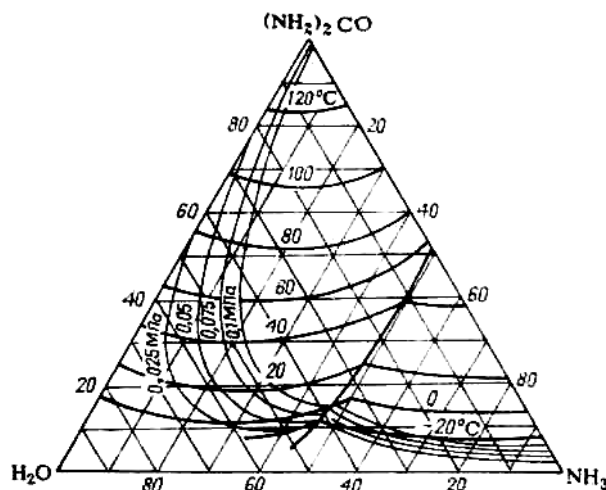
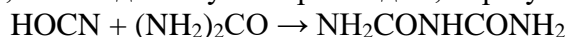


Рисунок 3.1 – Политермическая диаграмма состояния системы  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$  с кривыми давлениями (МПа) пара насыщенных растворов.

В присутствии избытка аммиака образование биурета протекает со значительно меньшей скоростью путем непосредственного взаимодействия молекул карбамида:



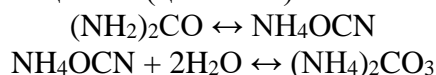
Добавка нитрата аммония также приводит к стабилизации карбамида.



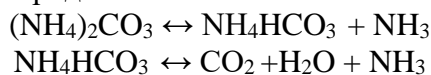
Карбамид хорошо растворяется в воде, спирте и жидком аммиаке. Насыщенный водный раствор при 20°C содержит 51,8%, при 60 °C – 71,9%, при 120°C – 95,0 % (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO. С аммиаком карбамид образует аммиакат (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·NH<sub>3</sub>, содержащий 77,9% карбамида и плавящийся incongruently при 46°C. С повышением температуры растворимость карбамида в жидком аммиаке значительно увеличивается; выше 30°C она больше, чем в воде. На рисунке 4.1 приведена диаграмма состояния системы (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO – NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O.

С кислотами карбамид, являющийся слабым основанием (при 25 °C константа диссоциации 1,5·10<sup>-14</sup>), образует солеобразные соединения: нитрат (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·HNO<sub>3</sub>, малорастворимый в воде, при нагревании разлагающийся со взрывом; фосфат (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, хорошо растворяющийся в воде, но при этом полностью диссоциирующий, и др. С солями карбамид также образует комплексные соединения. Большой интерес представляют, в частности, те из них, в которых оба компонента являются удобрениями, например Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO и особенно карбофосфат – фосфат карбамида (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

В водных растворах карбамид достаточно устойчив до 80 °C. Выше этой температуры он переходит в изоцианат (цианат-N) аммония и далее в карбонат аммония,



который в последующем превращается в гидрокарбонат аммония, распадающийся затем на аммиак и диоксид углерода:



Карбамат аммония в разбавленных растворах также неустойчив и почти полностью переходит в карбонат:



Карбамид является концентрированным безбалластным удобрением. В чистом карбамиде содержится 46,6 % N – больше, чем в других азотных удобрениях (кроме NH<sub>3</sub>). Азот карбамида легко усваивается растениями. Как удобрение карбамид имеет преимущества перед нитратом аммония – он содержит больше азота, невзрывоопасен, медленнее вымывается из почвы, менее гигроскопичен и не так сильно слеживается, что позволяет осуществлять бестарные перевозки гранулированного продукта. Гигроскопическая точка карбамида при 20 °C равна 80 %.

В почве карбамид сначала аммонифицируется, превращаясь под действием влаги в карбонат аммония, оказывающий нейтрализующее действие на кислую почву. Но далее ион аммония нитрифицируется, что приводит к подкислению почвы. Поэтому карбамид следует отнести к удобрениям с небольшой физиологической кислотностью.

Представляют интерес карбамидоформальдегидные (мочевино-формальдегидные) удобрения как медленно отдающие азот, а также карбамидокротонные и другие полимерные композиции на основе карбамида. Такие удобрения позволяют создать в почве запас питательного азота.

Вредной примесью в карбамиде, применяемом в качестве удобрения, является биурет, который токсичен для растений, особенно при их некорневой подкормке раствором карбамида (возможен ожог листьев при содержании биурета свыше 0,25%). При внесении твердого карбамида в почву содержание биурета в нем может быть несколько больше.

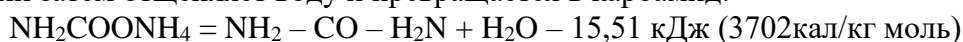
Карбамид используют также в качестве протеиновой добавки к кормам, содержащим много углеводов и мало белков; им можно заменить 25 – 30 % белка в кормовом рационе.

Согласно ГОСТ 2081–75 гранулированный и кристаллический карбамид марки А высшей и первой категории, применяемый в промышленности для приготовления искусственных смол, пластических масс, клеев, лаков, фармацевтических препаратов, гербицидов и в животноводстве, должен содержать соответственно не меньше 46,3 и 46,2% N, не больше 0,6 и 0,9% биурета, 0,2 и 0,3 % H<sub>2</sub>O, определяемой методом сушки; в предназначенном для животноводства допускается до 3% биурета. Гранулометрический состав продукта не нормируется. Для использования в качестве удобрения выпускают карбамид марки Б. Он должен содержать не менее 46,0 % N и не более 0,9 % биурета и 0,25 % влаги; размер гранул: 1 – 4 мм – не менее 94 %, меньше 1 мм – не более 5%. Гарантийный срок хранения насыпью (без тары) – 6 мес (без слеживания).

Производство карбамида заключается во взаимодействии NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> при 150 – 220°C, 7-100 МПа, в дистилляции продуктов синтеза (плава) и в переработке получаемых растворов в готовый продукт. При синтезе карбамида протекают следующие основные обратимые реакции: вначале получается карбамат аммония:



который затем отщепляет воду и превращается в карбамид:



Процесс протекает с образованием двух фаз: газообразной (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) и жидкой, состоящей из расплавленных и растворенных компонентов (аммиака, карбамата аммония, карбамида, углеаммонийных солей) и воды. Карбамид образуется преимущественно в жидкой фазе, т. е. из расплавленного карбамата аммония. Твердый карбамат аммония при нагревании отщепляет воду очень медленно. На рисунке 4.2 приведена диаграмма состояния системы карбамид – карбамат аммония – аммиак. На ней ограничены три поля кристаллизации – (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO–NH<sub>3</sub> и NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub> – и область расслоения, в которой система состоит из двух трехкомпонентных несмешивающихся жидкостей; точки составов этих жидкостей находятся на пересечениях соответствующей изотермы с кривой, ограничивающей область расслоения.

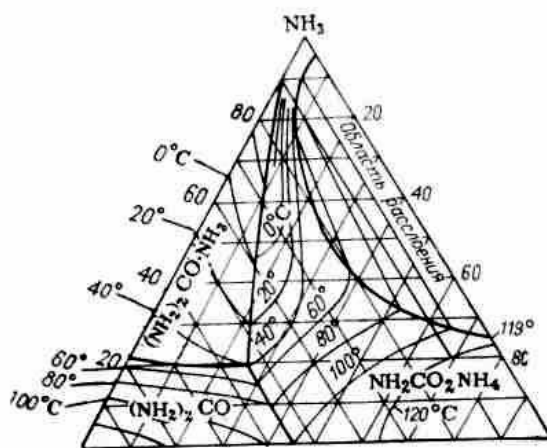


Рисунок 3.2 – Диаграмма состояния системы карбамид-карбамат аммония-аммиак.

Карбамат аммония при 150 – 220 °С разлагается на аммиак и диоксид углерода. Для подавления этого процесса синтез карбамида ведут под высоким давлением.

## Оборудование и материалы

### Методическая инструкция №1

#### Реактивы

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., концентрированная, раствор молярной концентрации  $C(H_2SO_4)=0,5$  моль/дм<sup>3</sup>;

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч., растворы молярными концентрациями  $C(NaOH)=0,1; 0,5$  или 1 моль/дм<sup>3</sup>;

Калий фталевокислый кислый по НД, ч.д.а. или кислота янтарная по ГОСТ 6341, х.ч. перекристаллизованные по ГОСТ 4919.2, или кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

Фенолфталеин (индикатор), приготовленный по ГОСТ 4919.1, спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Метилловый красный (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,2%, приготовленный при нагревании.

Тимолфталеин, ч.д.а. (индикатор).

Формалин по ГОСТ 1625, водный раствор с массовой долей 25%.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

#### *Аппаратура*

Бюретки вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>.

Цилиндры 1-10; 1(3)-50 по ГОСТ 1770.

Пипетки вместимостью 5, 10, 25 см<sup>3</sup>

Секундомер любого типа.

Весы лабораторные общего назначения модель ВЛР-200 по ГОСТ 24104 или весы другого типа с пределом взвешивания 200 г, ценой наименьшего деления не более 1·10 г, не ниже 2-го класса точности.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328.

Колба Кн-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336.

Промывалка любого типа.

Капельница 3-7/11 ТХС по ГОСТ 25336.

Электроплитка по ГОСТ 14919 или колбонагреватель.

Асбест по ГОСТ 12871

Шпатель 2(3) или ложка 2(3) по ГОСТ 9147

## **Методическая инструкция №2**

### ***Аппаратура, реактивы, растворы***

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 любого типа, класс точности высокий

Фотоэлектроколориметр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность в диапазоне от 540 до 560 нм.

Кюветы толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

Шкаф сушильный для поддержания температуры в интервале от 60 °С до 110 °С с пределами допускаемой погрешности  $\pm 2,5$  °С.

Бюретки 1-(1-5)-2-10-0,1; 1-(1-5)-2-25-0,1 по ГОСТ 29251.

Колбы 1 (2)-1000-2, 1 (2)-100-2,1 (2)-50-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 2-2-10 по ГОСТ 29169.

Цилиндр 1-500-2 по ГОСТ 1770.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации  $C(NaOH) = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup>, готовят по ГОСТ 25794.1.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Биурет, перекристаллизованный из воды и высушенный при температуре 100 °С - 105 °С до постоянной массы; раствор массовой концентрации 2 мг/см<sup>3</sup>.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709. Допускается использовать деионизированную воду, соответствующую требованиям ГОСТ 6709.

### **Методическая инструкция №3**

#### ***Аппаратура, реактивы, растворы***

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 любого типа.

Цилиндр 1(3)-500-2 по ГОСТ 1770.

Бюретка 1-(1-5)-2-25-0,1 по ГОСТ 29251.

Колба КН-1-500-29/32 по ГОСТ 25336.

Капельница любого исполнения по ГОСТ 25336.

Шпатель 2(3) или ложка 2(3) по ГОСТ 9147.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, готовят по ГОСТ 25794.1.

Метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,2 %.

Метиленовый голубой (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %.

Бромкрезоловый зеленый (индикатор), водно-спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %, готовят по ГОСТ 4919.1.

Индикатор смешанный с рН 5,1 или 5,4, готовят по ГОСТ 4919.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709. Допускается использование деионизированной воды, соответствующей требованиям ГОСТ 6709.

### **Указания по технике безопасности**

1. После проведения работы используемую посуду тщательно помыть, рабочее место убрать.
2. Выключить вытяжную вентиляцию.
3. К работе на установке допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы в химической лаборатории.
4. Работу осуществлять под зонтом, при включенной вентиляции, не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.
5. При выполнении работы использовать индивидуальные средства защиты.

### **Задания**

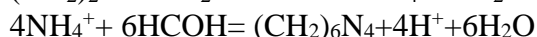
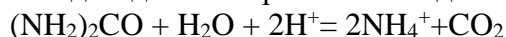
#### ***Порядок проведения работы***

В полученном у преподавателя удобрении определить массовую долю азота в карбамиде в пересчете на сухое вещество по методической инструкции №1, массовую долю биурета со смешанным раствором по методической инструкции №2 и массовую долю свободного аммиака по методической инструкции №3.

#### **Методическая инструкция №1**

##### ***Определение массовой доли азота в карбамиде в пересчете на сухое вещество***

Метод основан на гидролизе амидного азота до аммонийного при кипячении с концентрированной серной кислотой с последующим взаимодействием его с формальдегидом и титрованием выделившейся кислоты гидроокисью натрия



#### ***Подготовка к анализу***

***Определение коэффициента поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия***

При определении коэффициента поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия  $C(\text{NaOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> навеску янтарной кислоты массой 0,15-0,25 г или кислого фталево-кислого калия массой 0,5 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, раствор янтарной кислоты нагревают до кипения. Затем добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Действительную молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$C_0 = \frac{m_0 \cdot 1000}{M \cdot V_0},$$

где:

$m_0$  – масса навески установочного вещества, г;

$M$  – молярная масса эквивалента установочного вещества, г/моль;

$V_0$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование навески, см<sup>3</sup>.

Коэффициент поправки  $K$  вычисляют по формуле:

$$K = \frac{C_0}{0,1},$$

где:

$C_0$  – действительная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>, (0,1 моль/дм<sup>3</sup> – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия);

Аналогично определяют коэффициенты поправки для молярных концентраций растворов гидроксида натрия  $C(\text{NaOH})=0,5$  моль/дм<sup>3</sup> и  $C(\text{NaOH})=1$  моль/дм<sup>3</sup>, увеличив навеску установочного вещества пропорционально концентрации.

Раствор формалина перед использованием нейтрализуют по фенолфталеину до слабо-розовой окраски.

*Приготовление раствора смешанного индикатора.*

Смешанный индикатор (рН перехода окраски 9,6) готовят следующим образом: навески препаратов фенолфталеина и тимолфталеина массой 0,5 г каждая (результаты взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) растворяют в 100 см этилового спирта.

*Проведение анализа*

Массу навески удобрения устанавливают от 1 до 2,5 г в зависимости от массовой доли азота в удобрении (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Навеску анализируемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> (при анализе жидких удобрений 25 см<sup>3</sup> продукта помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, отбирают пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>) и прибавляют 5-10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты.

Содержимое колбы перемешивают и осторожно нагревают на электроплитке (с листом асбеста) до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем нагревают до кипения и кипятят до полного прекращения выделения отдельных пузырьков углекислого газа и появления белых паров серной кислоты, нагревают еще 10 мин, после чего содержимое колбы охлаждают до температуры окружающего воздуха.

После охлаждения в колбу осторожно приливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли индикатора метилового красного и нейтрализуют избыток кислоты раствором гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH})=5$  моль/дм<sup>3</sup> до перехода

розовой окраски раствора в желтую, а затем по каплям добавляют раствор серной кислоты молярной концентрации  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5$  моль/дм<sup>3</sup> до появления розового оттенка.

К охлажденному до температуры окружающего воздуха нейтрализованному раствору прибавляют 20–40 см<sup>3</sup> раствора формалина с массовой долей 25%, 5 капель смешанного индикатора с рН 9,6 и через 1–2 мин титруют выделившуюся кислоту раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,5 или 1 моль/дм<sup>3</sup> до изменения розовой окраски через желтую до слабо-розовой, после чего раствор дотитровывают раствором гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> до появления малиновой окраски, не исчезающей в течение 1–1,5 мин.

## **Методическая инструкция №2**

### ***Определение массовой доли биурета со смешанным раствором***

Метод заключается в измерении оптической плотности комплекса, образованного биуретом со смешанным раствором в присутствии щелочи при длине волны  $(550 \pm 10)$  нм.

#### ***Характеристики погрешности измерений***

Диапазон определения массовых долей биурета - от 0,5 % до 3,5 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа -  $\pm 10$  % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

#### ***Подготовка к анализу***

Смешанный раствор готовят следующим образом: навеску 5 г сернокислой меди взвешивают, растворяют в 200 см<sup>3</sup> воды в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, затем добавляют в колбу 400 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, в котором предварительно растворяют 15 г виннокислого калия-натрия. Раствор в колбе перемешивают, добавляют 5 г йодистого калия, растворенного в 50 - 100 см<sup>3</sup> воды, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака.

#### ***Построение градуировочного графика***

В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> каждая с помощью бюретки вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 см<sup>3</sup> раствора биурета, что соответствует 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14 мг биурета. В каждую колбу приливают по 15 см<sup>3</sup> смешанного раствора и по 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, перемешивая содержимое колб после добавления каждого реактива. Объемы растворов в колбах доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов при длине волны  $(550 \pm 10)$  нм по отношению к раствору сравнения, содержащему в том же объеме те же количества реактивов, кроме раствора биурета.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс значения массы биурета в растворах (мг), по оси ординат - соответствующие им значения оптической плотности.

#### ***Проведение анализа***

Навеску 10 г карбамида (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в воде, перемешивают, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. 10 см<sup>3</sup> полученного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 15 см<sup>3</sup> смешанного раствора, 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, перемешивая содержимое колбы после прибавления каждого реактива. Объем раствора в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора при длине волны приблизительно  $(550 \pm 10)$  нм по отношению к раствору сравнения, в качестве которого служит раствор, приготовленный в тех же условиях, что и анализируемый, но не содержащий раствор пробы карбамида.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу биурета в анализируемом растворе в миллиграммах.

### Методическая инструкция №3

#### *Определение массовой доли свободного аммиака*

Метод заключается в титровании свободного аммиака раствором соляной кислоты в присутствии смешанного индикатора с рН 5,1 или 5,4.

#### *Характеристики погрешности измерений*

Диапазон определения массовых долей свободного аммиака - от 0,01% до 0,04 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа -  $\pm 17$  % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

#### *Проведение анализа*

Навеску 100 г анализируемого карбамида (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в коническую колбу, растворяют в 300 см<sup>3</sup> воды, добавляют 3-4 капли смешанного индикатора и титруют раствором соляной кислоты до перехода зеленой окраски раствора в фиолетово-красную.

### Содержание отчета

#### Методическая инструкция №1

#### *Обработка результатов:*

Суммарную массовую долю азота, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{\left[ V \cdot K_1 + \frac{V_1 \cdot C}{C_1} \cdot K \right] \cdot C_1 \cdot 14 \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

Суммарную массовую долю азота в жидких удобрениях, %, вычисляют по формуле

$$X' = \frac{\left[ V \cdot K_1 + \frac{V_1 \cdot C}{C_1} \cdot K \right] \cdot C_1 \cdot 14 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot \rho \cdot 10 \cdot 1000}$$

где:

V – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH})=0,5$  или 1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

C – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия  $C(\text{NaOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на дотитрование, см<sup>3</sup>;

K<sub>1</sub> – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия  $C(\text{NaOH})=0,5$  или 1 моль/дм<sup>3</sup>;

K – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия  $C(\text{NaOH})=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;

C<sub>1</sub> – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия  $C(\text{NaOH})=0,5$  или 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;

14 – молярная масса эквивалента азота, г/моль;

m – масса навески удобрения, г;

$\rho$  – плотность жидких удобрений при 20 °С (определяется в стандартах на жидкие удобрения), г/см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,2% при доверительной вероятности  $P=0,95$  (для массовых долей азота 40,5-46,0%).

#### **Методическая инструкция №2**

##### **Обработка результатов**

Массовую долю биурета  $X_2$ , %, вычисляют по следующей формуле:

$$X_2 = \frac{m_1 100}{mV 1000} 100,$$

где:

$m_1$  – масса биурета, найденная по градуировочному графику, мг;

$m$  – масса навески карбамида, г;

$V$  – объем раствора анализируемой пробы, взятый для фотометрирования, см<sup>3</sup>.

*Примечание:* Если раствор анализируемой пробы мутный, необходимо внести поправку в определяемую оптическую плотность. Для этого исходный раствор анализируемой пробы разбавляют в условиях без добавления реактивов и измеряют оптическую плотность мутного раствора по отношению к воде. Оптическую плотность мутного раствора вычитают из оптической плотности анализируемого раствора.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,05 % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

#### **Методическая инструкция №3**

##### **Обработка результатов**

Массовую долю свободного аммиака  $X_3$ , %, вычисляют по следующей формуле

$$X_3 = \frac{VK 0,0017}{m} 100,$$

где:

$V$  – объем раствора соляной кислоты молярной концентрации  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$K$  – поправочный коэффициент раствора соляной кислоты молярной концентрации  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, определяемый по ГОСТ 25794.1;

0,0017 – масса аммиака, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты молярной концентрации точно  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, г;

$m$  – масса навески карбамида, г.

*Примечание:* Допускается определять конечную точку титрования потенциометрически с использованием универсального мономера или рН-метра со стеклянным и хлорсеребряным электродами с погрешностью измерения  $\pm 0,05$  единиц рН. Титруют до рН 5,4.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,002 % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

### **Контрольные вопросы**

Базовый уровень

1. Основные физико-химические свойства карбамида.
2. Каковы области применения карбамида?



### Повышенный уровень

1. Что является вредной примесью в карбамиде?
2. Каких марок выпускают карбамид?
3. В чем заключается производство карбамида?

### Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

#### Основная литература:

- 1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению практических работ  
по дисциплине «Технология связанного азота»  
для студентов заочной формы обучения  
направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Технология связанного азота». Указания предназначены для студентов заочной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд. тех.наук*

*К.С. Сырко, ассистент.*

*Отв. редактор*

*А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.*

## Содержание

Введение .....	4
Тема 1. Производство аммиака .....	5
Практическое занятие 1. Расчет материального баланса производства аммиака .....	5
Тема 4. Производство аммиачной селитры .....	10
Практическое занятие 2. Расчет материального и теплового балансов производства аммиачной селитры.....	10
Тема 5. Производство карбамида.....	15
Практическое занятие 3. Материальный баланс синтеза карбамида .....	15
Тема 5. Производство карбамида.....	21
Практическое занятие 4. ТЕПЛОВОЙ баланс синтеза карбамида .....	21
Тема 6. Производство серной кислоты.....	25
Практическое занятие 5. РАСЧЕТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ серной кислоты.....	25

## Введение

Дисциплина «Технология связанного азота» относится к дисциплине вариативной части дисциплины по выбору. Она направлена на формирование профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 18.03.01 Химическая технология.

Последовательность тем соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при подготовке к практическим занятиям.

Для подготовки к практическим занятиям студент должен изучить материал по соответствующей теме, используя основную и дополнительную литературу, а так же используя периодические издания СМИ.

## ТЕМА 1. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

**Цель занятия:** приобретение основ составления материального баланса процесса.

#### Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

#### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

**Актуальность темы.** Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

#### Теоретическая часть

Материальный баланс отражает закон сохранения массы вещества: во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившейся в результате реакции. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию - приход, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, - расходу, или

$$\Sigma m_{\text{исх}} = \Sigma m_{\text{кон.}}$$

Таким образом, если в какой-либо аппарат или технологический узел поступает  $m_A$  кг продукта  $A$ ,  $m_B$  кг продукта  $B$  и так далее, а в результате физической обработки или химической переработки получается  $m_C$  кг продукта  $C$ ,  $m_D$  кг продукта  $D$  и так далее, а также если в конечных продуктах остается часть начальных продуктов  $A$  ( $m_{A'}$  кг),  $B$  ( $m_{B'}$  кг) и так далее, то при этом должно сохраниться равенство

$$m_A + m_B + \dots = m_C + m_D + \dots + m_{A'} + m_{B'} + \dots + \Delta m,$$

где  $\Delta m$  - производственные потери продукта.

Результаты подсчетов сводят обычно в табл. 1 материального баланса как по массе исходных веществ, так и продуктов реакции в целом и по отдельным химическим элементам.

Таблица 1 – Типовая таблица материального баланса

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Продукт А	$m_A$	Продукт А (остаток)	$m_A'$
Продукт В	$m_B$	Продукт В (остаток)	$m_B'$
		Продукт С	$m_C$
		Продукт D	$m_D$
		Производственные потери	$\Delta m$
<i>Итого</i>	<i>m</i>	<i>Итого</i>	<i>m</i>

Материальный баланс составляется (в зависимости от условий или задания) на единицу (1 кг, 1 кмоль), или на 100 единиц (100 кг и т.п.), или на 1000 единиц массы основного вида сырья или продукта. Материальный баланс обычно составляют при проектировании нового технологического процесса, а также при анализе уже существующего.

### Вопросы и задания:

Пример 1. Объем природного газа поступающего в трубчатую печь – 41540 нм<sup>3</sup>/час. Соотношение П:Г (пар:газ), на входе в трубчатую печь, составляет 3,5:1. Природный газ, поступающий на конверсию, имеет состав (%об.): CH<sub>4</sub> – 90,0; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 7,3; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 0,7; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 1,0; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 0,3; N<sub>2</sub> – 0,7. Степень конверсии по метану составляет 0,85. Отношение объемов CO:CO<sub>2</sub> в конвертированном газе равно значению константы равновесия реакции конверсии оксида углерода водяным паром при температуре конверсии 825 °С. Определить состав конвертированного газа на выходе из печи.

#### Решение

- 1) Объем пара поступающего в трубчатую печь, составит:

$$П:Г = 3,5 : 1$$

$$41540 \cdot 3,5 = 145390 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$(145390/22,4) \cdot 18 = 116831,3 \text{ кг/ч.}$$

Таблица 1.1 – Вход газа в трубчатую печь

Компоненты	Состав газа					
	Сухой газ			Влажный газ		
	нм <sup>3</sup> /ч	кг/ч	%об	нм <sup>3</sup> /ч	кг/ч	% об
CH <sub>4</sub>	37386	26704,3	90,0	37386	26704,3	20,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3032,4	4061,3	7,30	3032,4	4061,3	1,60
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	290,8	571,2	0,70	290,8	571,2	0,16
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	415,4	1075,6	1,0	415,4	1075,6	0,22
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	124,6	400,5	0,30	124,6	400,5	0,07
N <sub>2</sub>	290,8	363,5	0,70	290,8	363,5	0,15
H <sub>2</sub> O	–	–	–	145390	116831,3	77,80
Итого:	41540	33176,4	100	186930	150007,7	100

Пример расчета таблицы:

$$CH_4 - 41540 \cdot 0,90 = 37386 \text{ нм}^3/\text{ч}; (37386/22,4) \cdot 16 = 26704,3 \text{ кг/ч.}$$

- 2) Степень конверсии по метану составляет – 0,85, остаточное количество метана после печи:  $37386 \cdot 0,15 = 5607,9 \text{ нм}^3/\text{ч}$ .

- 3) Значение, константы равновесия реакции конверсии оксида углерода водяным паром при температуре конверсии 825 °С, составит:

$$\lg K = \frac{2203,24}{T} + 5,1588 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,5426 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 7,4617 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 2,3$$

$$\lg K = \frac{2203,24}{1098} + 5,1588 \cdot 10^{-5} \cdot 1098 + 2,5426 \cdot 10^{-7} \cdot 1098^2 - 7,4617 \cdot 10^{-11} \cdot 1098^3 - 2,3$$

$$K = 0,95$$

По условию, соотношение объемов  $CO_2:CO$  в конвертированном газе составит:  $(V_{CO_2} / V_{CO}) = 0,95$

4) Составляем балансовые уравнения:

по углероду

$$37386 + 2 \cdot 3032,4 + 3 \cdot 290,8 + 4 \cdot 415,4 + 5 \cdot 124,6 = V_{CO_2} + V_{CO} + 5607,9$$

$$41000,3 = V_{CO_2} + V_{CO}$$

по водороду

$$145390 + 2 \cdot 37386 + 3 \cdot 3032,4 + 4 \cdot 290,8 + 5 \cdot 415,4 + 6 \cdot 124,6 = V_{H_2} + V_{H_2O} + 2 \cdot 5607,9$$

$$222031,2 = V_{H_2} + V_{H_2O}$$

по кислороду

$$0,5 \cdot 145390 = V_{CO_2} + 0,5V_{CO} + 0,5V_{H_2O}$$

$$72695 = V_{CO_2} + 0,5V_{CO} + 0,5V_{H_2O}$$

В результате расчета системы уравнений получаем:

$$V_{CO} = 21025,8 \text{ нм}^3/\text{ч}; V_{CO_2} = 19974,5 \text{ нм}^3/\text{ч}; V_{H_2O} = 84415,2 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{H_2} = 137616,0 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Полученные расчетные данные сведем в таблицу 1.2.

5) *Таблица 1.2 – Выход конвертированного газа из печи*

Компоненты	Состав газа					
	Сухой газ			Влажный газ		
	нм <sup>3</sup> /ч	кг/ч	%об.	нм <sup>3</sup> /ч	кг/ч	% об.
CO <sub>2</sub>	19974,5	39235,6	10,8	19974,5	39235,6	7,4
CO	21025,8	26282,3	11,4	21025,8	26282,3	7,8
CH <sub>4</sub>	5607,9	4005,6	3,0	5607,9	4005,6	2,1
H <sub>2</sub>	137616,0	67833,6	74,6	137616,0	12287,1	51,2
N <sub>2</sub>	290,8	363,5	0,2	290,8	363,5	0,1
H <sub>2</sub> O	–	–	–	84415,2	67833,6	31,4
Итого:	184515,0	82174,1	100	268930,2	150007,7	100

Пример 2. Синтез аммиака ведут при условиях: температура 500°C, и давления 300·10<sup>5</sup> Па, объемная скорость 20000 ч<sup>-1</sup>. Определить, как изменится концентрация аммиака в газе, если содержание инертных газов меняется с 8% (об.) до 10% (об.).

Решение

1) Константу равновесия реакции синтеза определим по уравнению Ларсона и Доджа:

$$\lg \sqrt{K} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 - J$$

$$\text{где: } \beta = 1,256 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad J = 2,206;$$

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{773} + 2,4943 \lg 773 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 - 2,206 = 2,317;$$

$$\sqrt{K_p} = 207,4$$

2) Найдем равновесную концентрацию аммиака в газе для чистой стехиометрической азото-водородной смеси:

$$C_{NH_3}^2 - 200C_{NH_3} - \frac{308\sqrt{K_p}}{P} \cdot C_{NH_3} + 10^4 = C_{NH_3}^2 - 200C_{NH_3} -$$

$$- \frac{308 \cdot 207,4}{300} \cdot C_{NH_3} + 10^4 = 0$$

$$C_{NH_3} = 25,9\%(\text{об.})$$



3) Содержание аммиака в газе после колонны синтеза при наличии инертных газов находим по формуле:

$$A = A_0 - \gamma \dot{I}$$

где:  $A_0$  – содержание аммиака на чистой АВС;

$\gamma$  – эмпирический коэффициент, зависящий от объемных скоростей и температуры (0,24)

$\dot{I}$  – концентрация инертных газов в АВС.

$$A_1 = 25,9 - 0,24 \cdot 8 = 23,98\% \text{ (об.)}$$

$$A_2 = 25,9 - 0,24 \cdot 10 = 23,5\% \text{ (об.)}$$

В заданных условиях при наличии инертных газов уменьшение равновесного выхода аммиака составит:

$$\text{при } 8\% \text{ (об.)} \quad \frac{25,9 - 23,98}{25,9} \cdot 100 = 7,4\%$$

$$\text{при } 10\% \text{ (об.)} \quad \frac{25,9 - 23,5}{25,9} \cdot 100 = 10,0\%$$

### **Базовый уровень**

#### **Задача 1**

Рассчитать состав конвертированного газа полученного при одноступенчатой каталитической конверсии метана смесью водяного пара и воздуха, обогащенного кислородом.

Данные для расчета:

Производительность конвертора, .....	40000 нм <sup>3</sup> /ч
Состав природного газа, %(об.):	
метан.....	98
азот.....	2
Состав воздуха, обогащенного кислородом, %(об.):	
кислород.....	40
азот.....	60
Объемное соотношение метана, водяного пара и кислорода на входе в конвертор.....	1:1:0,6
Степень конверсии метана, %.....	98
Температура на выходе из конвертора, °С.....	850
Давление конверсии, Па.....	37 · 10 <sup>5</sup>
Объем водяного пара на конверсию.....	3000
Объемное соотношение СО <sub>2</sub> :СО:Н <sub>2</sub> О в конвертированном газе...	1:2,3:3,16

#### **Задача 2**

Составить материальный баланс процесса паровой конверсии природного газа, в трубчатой печи. Расчет вести на часовую производительность.

Данные для расчета:

Производительность конвертора, .....	45000 нм <sup>3</sup> /ч
Состав природного газа, % (об.):	
СН <sub>4</sub> .....	98
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> .....	0,5
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> .....	1,3
N <sub>2</sub> .....	1,3
Соотношение водяного пара и газа на входе в конвертор.....	2,5:1

Степень конверсии метана, % ..... 70

Температура на выходе из конвертора, °С ..... 700

Соотношение  $\text{CO}_2:\text{CO}$  в конвертированном газе соответствует равновесию реакции конверсии оксида углерода водяным паром.

### Задача 3

Определить, насколько увеличится производительность  $1\text{ м}^3$  катализатора, если концентрацию инертных газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$ ) в цикле синтеза аммиака снизить с 15% до 2%.

Данные для расчета:

Давление в колонне, Па .....  $300 \cdot 10^5$

Температура синтеза, °С ..... 500

Температура вторичной конденсации, °С ..... (-4)

Объемная скорость газа,  $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3 \text{ катализатора})$  ..... 20000

### Задача 4

Определить, насколько увеличится производительность  $1\text{ м}^3$  катализатора в колонне синтеза аммиака, если объемную скорость газовой смеси увеличить с 15000 до 20000  $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3 \text{ катализатора})$ .

Данные для расчета:

Давление в колонне, Па .....  $300 \cdot 10^5$

Температура синтеза, °С ..... 500

Температура вторичной конденсации, °С ..... (-2)

Содержание инертных в газовой смеси в колонне синтеза, % (об.) ..... 5

### Задача 5

Рассчитать необходимый объем катализатора в колонне синтеза аммиака – производительностью 1500 т/сут. Содержание аммиака в поступающем в колонну газе 2,5 % (об.). Синтез проводится под давлением 32 МПа при температуре 773 К и объемной скорости газа  $20000 \text{ ч}^{-1}$

## Повышенный уровень

### Задача 1

Составить материальный баланс колонны синтеза аммиака (КС) и определить объем катализатора.

Данные для расчета:

Производительность колонны синтеза ..... 60 т/ч

Объемная скорость газа .....  $18000 \text{ ч}^{-1}$

Средняя температура синтеза ..... 500 °С

Суммарная концентрация инертных в газе в КС ..... 12% (об.)

Температура вторичной конденсации ..... (-5 °С)

Общее давление синтеза .....  $300 \cdot 10^5 \text{ Па}$

### Задача 2

Определить расход свежей азотоводородной смеси (АВС) на синтез 1 т аммиака.

Данные для расчета:

Состав свежей АВС, % (об.):

$\text{N}_2$  ..... 25

$\text{H}_2$  ..... 74

$\text{Ar}$  ..... 0,4

$\text{CH}_4$  ..... 0,6

Объем продувочных газов,  $\text{м}^3/\text{т}$  ..... 230

Содержание в продувочных газах, % (об.):

$\text{NH}_3$  ..... 8

$\text{H}_2$  ..... 63

$\text{N}_2$  ..... 21

Объем газов, растворенных в жидком аммиака, м<sup>3</sup>/т:

H <sub>2</sub> .....	18
N <sub>2</sub> .....	6

### Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

#### Основная литература:

- 1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

## ТЕМА 4. ПРОИЗВОДСТВО АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИЧНОЙ СЕЛИТРЫ

**Цель занятия:** приобретение основ составления материального и теплового балансов процесса

#### Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

#### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса
-------	---

**Актуальность темы.** Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

### Теоретическая часть

Материальный баланс отражает закон сохранения массы вещества: во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившейся в результате реакции. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию - приход, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, - расходу, или

$$\Sigma m_{\text{исх}} = \Sigma m_{\text{кон.}}$$

Таким образом, если в какой-либо аппарат или технологический узел поступает  $m_A$  кг продукта  $A$ ,  $m_B$  кг продукта  $B$  и так далее, а в результате физической обработки или химической переработки получается  $m_C$  кг продукта  $C$ ,  $m_D$  кг продукта  $D$  и так далее, а также если в конечных продуктах остается часть начальных продуктов  $A$  ( $m_{A'}$  кг),  $B$  ( $m_{B'}$  кг) и так далее, то при этом должно сохраниться равенство

$$m_A + m_B + \dots = m_C + m_D + \dots + m_{A'} + m_{B'} + \dots + \Delta m,$$

где  $\Delta m$  - производственные потери продукта.

Результаты подсчетов сводят обычно в табл. 1 материального баланса как по массе исходных веществ, так и продуктов реакции в целом и по отдельным химическим элементам.

Таблица 1 – Типовая таблица материального баланса

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Продукт $A$	$m_A$	Продукт $A$ (остаток)	$m_{A'}$
Продукт $B$	$m_B$	Продукт $B$ (остаток)	$m_{B'}$
		Продукт $C$	$m_C$
		Продукт $D$	$m_D$
		Производственные потери	$\Delta m$
<i>Итого</i>	$m$	<i>Итого</i>	$m$

Материальный баланс составляется (в зависимости от условий или задания) на единицу (1 кг, 1 кмоль), или на 100 единиц (100 кг и т.п.), или на 1000 единиц массы основного вида сырья или продукта. Материальный баланс обычно составляют при проектировании нового технологического процесса, а также при анализе уже существующего.

### Вопросы и задания:

#### Пример 1

Рассчитать материальный баланс стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры.

Исходные данные:

производительность установки..... 1360 т/сут;

концентрация азотной кислоты..... 56%(масс.);

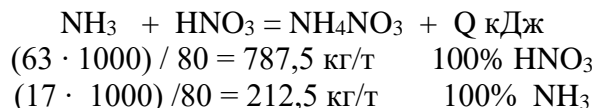
концентрация газообразного аммиака.....100%  
 потери аммиака и азотной кислоты..... по 2кг/т

**Решение**

Часовая производительность установки:

$$1360 / 24 = 56,7 \text{ т/ч}$$

Теоретический расход аммиака и азотной кислоты на 1 т  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  определим из уравнения реакции нейтрализации:



где:

17, 63, 80 – молекулярные массы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Расход аммиака и азотной кислоты с учетом потерь составит:

$$212,5 + 2 = 214,5 \text{ кг/т аммиака}$$

$$787,5 + 2 = 789,5 \text{ кг/т азотной кислоты.}$$

Часовой расход реагентов аммиака и азотной кислоты составит:

$$214,5 \cdot 56,7 = 12162,2 \text{ кг/ч аммиака}$$

$$789,5 \cdot 56,7 = 44764,7 \text{ кг/ч 100\% азотной кислоты.}$$

Фактический часовой расход 56%(масс.) азотной кислоты:

$$44764,7 / 0,56 = 79937 \text{ кг/ч}$$

В этом количестве кислоты содержится воды:

$$79937 - 44764,7 = 35172,3 \text{ кг/ч}$$

Таким образом, количество реагентов, поступающих в аппарат нейтрализации (ИТН) будет:

$$12162,2 + 79937 = 92099,2 \text{ кг/ч}$$

Без учета испарения воды (вследствие выделения тепла нейтрализации) концентрация раствора аммиачной селитры в аппарате была бы равна:

$$(56700 \cdot 100) / 92099,2 = 61,6 \% \text{ (масс.)}$$

С учетом использования тепла нейтрализации на испарение воды концентрация раствора аммиачной селитры, выходящего из аппарата, примем 90%. Количество 90%-ного раствора аммиачной селитры, выходящего из аппарата:

$$56700 / 0,90 = 63000 \text{ кг/ч}$$

В растворе содержится воды:

$$63000 - 56700 = 6300 \text{ кг/ч}$$

Следовательно, в процессе нейтрализации из раствора испаряется воды:

$$35172,3 - 6300 = 28872,3 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета сведем в таблицу материального баланса.

*Таблица 1 – Материальный баланс стадии нейтрализации*

Приход		Расход	
статья	Кг/ч	статья	Кг/ч
аммиак	12162,2	р-р 90% селитры	63000
кислота 100%	44764,7	пар	28872,3
вода с к-той	35172,3	потери	226,8
<b>ИТОГО</b>	<b>92099,2</b>	<b>ИТОГО</b>	<b>92099,1</b>

**Пример 2**

С учетом результатов предыдущей задачи, рассчитать тепловой баланс стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры.

**Решение**

Тепло, вносимое газообразным аммиаком:

$$12162,2 \cdot 50 \cdot 2,186 = 1329328,5 \text{ кДж/ч} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

где:

2,186 – теплоемкость аммиака кДж/кг· К.

Тепло вносимое азотной кислотой:

$$79937 \cdot 50 \cdot 2,897 = 11578874,5 \text{ кДж/ч} = 11,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тепло реакции образования нитрата аммония с учетом теплоты разбавления азотной кислоты до 56% находим по справочным данным [5]. Это тепло составляет 1540 кДж на 1 кг  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Часть его расходуется на растворение аммиачной селитры. Согласно справочным данным, на образование 90%-ного раствора уходит 60 кДж тепла на 1 кг  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Таким образом, при образовании аммиачной селитры из 56%-ной азотной кислоты с получением 90%-ного раствора выделяется:

$$1540 - 60 = 1480 \text{ кДж/ч}$$

За час выделится тепла:

$$56700 \cdot 1480 = 83916000 \text{ кДж/ч} = 83,9 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Общий приход тепла:

$$83916000 + 1329328,5 + 11578874,5 = 96,82 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Расход тепла:

Тепло, уносимое раствором аммиачной селитры:

$$(63000 + 226,8) \cdot 1,925 \cdot t_{\text{кип}}$$

где:

63000 – масса раствора селитры, кг/час;

226,8 – потери аммиака и кислоты, кг/час;

$t_{\text{кип}}$  – температура кипения раствора селитры;

1,925 – теплоемкость 90%-ного раствора селитры в кДж/кг·К

Температуру кипения раствора определяем при давлении в аппарате  $(1,15 - 1,2) \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>. При этом давлении температура насыщенного водяного пара равна 103 °С. При атмосферном давлении температура кипения 90%-ного раствора аммиачной селитры составляет 158°С. Температурная депрессия –  $\Delta t = 158 - 100 = 58$  °С

Температура кипения 90%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  определяем по формуле:

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{нас. пар}} + \Delta t \cdot \eta = 103 + 58 \cdot 1,03 = 163 \text{ °С}$$

где:

$\eta$  – коэффициент температурной депрессии при любом давлении; при 103°С он равен 1,03.

Тепло, уносимое раствором селитры:

$$63000 \cdot 1,925 \cdot 163 = 19767825 \text{ кДж/ч} = 19,8 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Тепло, расходуемое на испарение воды из раствора:

$$28872,3 \cdot 2682 = 77435508,6 \text{ кДж/ч} = 77,4 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч.}$$

где:

2682 – энтальпия сухого пара при  $1,2 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>, кДж/кг.

Тепло, теряемое аппаратом в окружающую среду:

$$96,82 \cdot 10^6 - (19,8 \cdot 10^6 + 77,4 \cdot 10^6) = 0,4 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$$

Таким образом, тепловой баланс подтверждает возможность получения 90%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Таблица 2 – Тепловой баланс стадии нейтрализации

Приход		Расход	
статья	кДж/ч	статья	кДж/ч
С азотной кислот.	$11,6 \cdot 10^6$	С соковым паром	$77,4 \cdot 10^6$
Тепло реакции	$83,9 \cdot 10^6$	Потери в окр. среду	$0,4 \cdot 10^6$
С аммиаком	$1,3 \cdot 10^6$	С раствором ам. селитры	$19,8 \cdot 10^6$
Всего	$97,8 \cdot 10^6$	Всего	$97,7 \cdot 10^6$

**Базовый уровень**

### **Задача 1**

Составить расчет комбинированного выпарного аппарата в производстве аммиачной селитры.

Данные для расчета:

количество пульпы поступающей в выпарной аппарат кг/ч.....	60000
концентрация пульпы %(масс.).....	90
температура пульпы °С.....	158
температура воздуха °С.....	190
конечная концентрация%(масс.).....	99,8

Недостающие данные принять из литературных источников.

### **Задача 2**

Рассчитать стадию выпарки в производстве аммиачной селитры, с использованием комбинированного выпарного аппарата.

Данные для расчета:

количество пульпы поступающей в выпарной аппарат кг/ч... 50000
концентрация пульпы %(масс.)..... 91
температура пульпы °С.....160
температура воздуха °С.....190
конечная концентрация %(масс.).....99,8

Недостающие данные принять из литературных источников.

### **Задача 3**

Рассчитать материальный баланс стадии нейтрализации в производстве аммиачной селитры. Определить расчетом концентрацию пульпы из ИТН. Расчет вести на 1 т аммиачной селитры.

Исходные данные:

концентрация азотной кислоты.....	56%(масс.)
концентрация газообразного аммиака.....	100%
температура азотной кислоты и аммиака.....	50°С
потери тепла .....	3%
потери аммиака и азотной кислоты.....	1,5кг/т

### **Задача 4**

Определить (тепловым расчетом) концентрацию раствора на выходе ИТН, если концентрация азотной кислоты на нейтрализацию составляет 58%(масс.). Реагенты, поступающие на нейтрализацию имеет температуру:

в первом случае .....	30°С
во втором случае.....	50°С

Недостающие данные взять из литературных источников. Расчет вести на 1т селитры.

## **Повышенный уровень**

### **Задача 1**

Определить основные размеры аппарата ИТН, используя расчетные данные материального баланса предыдущих задач.

### **Задача 2**

Составить тепловой расчет кристаллизации плава аммиачной селитры в грануляционной башне.

Исходные данные:

температура воздуха на входе в грануляционную башню.....	30°С
на выходе.....	60°С
в башню поступает плава.....	2000кг
содержание селитры в плаве.....	98,5%(масс.)
температура плава, поступающего в башню.....	150°С

температура гранул, выходящих из башни.....80°C.

### **Задача 3**

Определить (тепловым расчетом) концентрацию раствора на выходе ИТН, если концентрация азотной кислоты на нейтрализацию составляет:

в первом случае .....55%(масс.)

во втором случае.....60%(масс.).

Недостающие данные взять из литературных источников. Расчет вести на 1т селитры.

### **Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме**

#### **Основная литература:**

1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### **Дополнительная литература:**

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### **Интернет-ресурсы:**

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

## **ТЕМА 5. ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС СИНТЕЗА КАРБАМИДА**

**Цель занятия:** приобретение основ составления материального баланса процесса

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:**

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса



### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

**Актуальность темы.** Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

#### Теоретическая часть

Синтез карбамида  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  из аммиака и оксида углерода (IV) протекает в две стадии.

В первой – происходит непосредственное соединение реагентов с образованием карбамата аммония:



Во второй стадии карбамат аммония отщепляет воду и превращается в карбамид:



Процесс протекает с образованием двух фаз: газообразной ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и жидкой, состоящей из расплавленных солей (карбамата аммония, карбамида, аммонийных солей и воды). Оксид углерода (IV), очищенный от примесей и серосодержащих соединений, сжатый до 20 МПа и жидкий аммиак под давлением 20 МПа поступают в смеситель при температуре 80–100 °С. В смесителе обеспечивается мольное отношение  $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 4,5 : 1,0 : 0,5$ . Из смесителя смесь, разогревшаяся за счет частичного образования карбамида до 175 °С, направляется в нижнюю часть колонны синтеза. В результате взаимодействия реагентов в колонне синтеза образуется плав, содержащий 34-35 % карбамида, 18-19 % карбамата аммония, 34-35 % аммиака и 10-11 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Далее плав после дросселирования подается на дистилляцию, выпарку, гранулирование.

#### Вопросы и задания:

##### *Пример 1*

В схеме производства карбамида с полным жидкостным рециклом, часть непрореагировавшего аммиака и диоксида углерода возвращают на синтез в виде водных растворов углеаммонийных солей. Определить количество аммиака, диоксида углерода и воды, возвращаемых в цикл с раствором углеаммонийных солей (УАС). Расчет вести на 1 т карбамида.

Содержание аммиака в водном растворе углеаммонийных солей, возвращаемых в цикл 40%.

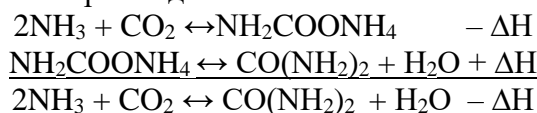
Состав жидкого аммиака

(свежего и находящегося в циркуляции), %.....99,8

Вода %.....	0,2
Давление в колонне синтеза , Па.....	$200 \cdot 10^5$
Температура, °C .....	200
Общие потери карбамида на стадиях, %.....	7
Мольное отношение NH <sub>3</sub> : CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O.....	4,5:1: 0,5
Степень конверсии карбамата аммония в карбамид,%.....	65

Решение

Основные реакции синтеза карбамида:



Стехиометрические количества аммиака и диоксида углерода составят:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг}$$

С учетом общих потерь необходимо получить 1070 кг карбамида. Расходуются следующие количества аммиака и диоксида углерода:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1070}{60} = 606,3 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1070}{60} = 784,7 \text{ кг}$$

С учетом степени превращения карбамата в карбамид и мольного соотношения компонентов, практический расход реагентов составит:

$$1070 \cdot \frac{17 \cdot 4,5 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 2098,9 \text{ кг аммиака}$$

$$1070 \cdot \frac{44 \cdot 1 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 1207,2 \text{ кг CO}_2$$

$$1070 \cdot \frac{18 \cdot 0,5 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 246,9 \text{ кг воды}$$

где:

4,5, 1 и 0,5 – коэффициенты, учитывающие мольные соотношения аммиака, диоксида углерода и воды;

65 – степень превращения карбамата аммония в карбамид, %.

Расчет количества аммиака, диоксида углерода и воды, возвращаемых в цикл с раствором углеаммонийных солей.

Обозначим процентное содержание NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O в углеаммонийных солях (УАС) соответственно α, β, γ. Согласно исходным данным, α = 40%.

Состав раствора УАС определится по уравнениям:

$$m \text{ CO}_2 = 1070 \frac{44 \cdot (1 - 0,65)}{60 \cdot 0,65} + 1000 \frac{44 \cdot 0,07}{60} \quad (1)$$

$$m \text{ NH}_3 = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\alpha}{\beta} \quad (2)$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\gamma}{\beta} \quad (3)$$

Подставляя численные значения, получим:

$$m \text{ CO}_2 = 473,8 \text{ кг}$$

$$\beta + \gamma = 1 - \alpha = 1 - 0,4 = 0,6$$

$$\gamma = 0,6 - \beta$$

Количество свежего и возвратного аммиака без учета, возвращаемого с УАС:

$$A1 = 2098,9 - m \text{ NH}_3$$

Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком:

$$B1 = (2098,9 - m \text{ NH}_3) \frac{0,002}{1 - 0,002} = (2098,9 - m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\alpha}{\beta}) \frac{0,002}{1 - 0,002}$$

$$B1 = (2098,9 - 473,8 \cdot \frac{0,4}{\beta}) \frac{0,002}{1 - 0,002} = 4,2 - 0,4 \cdot \frac{1}{\beta}$$

Кроме того, количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком, можно определить из уравнения:

$$B1 = 246,9 - m \text{ H}_2\text{O} = 246,9 - m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 246,9 - 473,8 \cdot \frac{\gamma}{\beta}$$

$$\text{Ранее: } \gamma = 0,6 - \beta$$

$$4,2 - 0,4 \frac{1}{\beta} = 246,9 - 473,8 \cdot \frac{\gamma}{\beta}$$

$$4,2 - 0,4 \frac{1}{\beta} = 246,9 - 473,8 \cdot \frac{0,6 - \beta}{\beta}$$

Решая это уравнение, относительно  $\beta$  находим  $\beta = 0,4$

$$\gamma = 0,6 - \beta = 0,6 - 0,4 = 0,2$$

Подставляя значения  $\beta$  и  $\gamma$  в уравнения (2) и (3), определяем количество аммиака и воды, поступающих с раствором УАС:

$$m \text{ NH}_3 = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\alpha}{\beta} = 473,8 \cdot \frac{0,4}{0,4} = 473,8 \text{ кг};$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = m \text{ CO}_2 \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 473,8 \cdot \frac{0,2}{0,4} = 236,9 \text{ кг}.$$

Всего поступает раствора углеаммонийных солей:

$$473,8 + 473,8 + 236,9 = 1184,5 \text{ кг}$$

Количество свежего и возвратного аммиака без учета  $\text{NH}_3$ , возвращаемого с раствором УАС:

$$A1 = 2098,9 - m \text{ NH}_3 = 2098,9 - 473,8 = 1625,1 \text{ кг}$$

Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком:

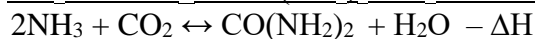
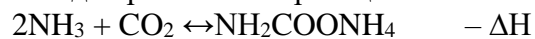
$$B1 = 4,2 - 0,4 \cdot \frac{1}{\beta} = 4,2 - 0,4 \cdot \frac{1}{0,4} = 4,2 \text{ кг}$$

**Пример 2.** Рассчитать материальный баланс колонны синтеза карбамида на 1 т продукта. Данные для расчета:

давление в колонне синтеза, Па.....	200·10 <sup>5</sup>
температура, °С .....	190
избыток аммиака сверх стехиометрического, %.....	120
степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %.....	70
общие потери карбамида на стадиях, %.....	5

Решение

Процесс синтеза карбамида протекает по реакциям:



Стехиометрические количества аммиака и диоксида углерода составят:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг}$$

С учетом общих потерь необходимо получить 1050 кг карбамида. Расходятся следующие количества аммиака и диоксида углерода:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1050}{60} = 595 \text{ кг}$$

$$\frac{44 \cdot 1050}{60} = 770 \text{ кг}$$

С учетом степени превращения карбамата в карбамид и заданного избытка аммиака и практический расход реагентов составит:

$$\frac{595 \cdot 2,25 \cdot 100}{70} = 1912,5 \text{ кг аммиака}$$

$$\frac{770 \cdot 100}{70} = 1100 \text{ кг CO}_2$$

В колонне образуется карбамата аммония:

$$(1100 \cdot 78) / 44 = 1950 \text{ кг}$$

из 1950 кг карбамата аммония образуется карбамида:

$$1950 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{70}{100} = 1050 \text{ кг}$$

выделится воды:

$$1950 \cdot \frac{18}{78} \cdot \frac{70}{100} = 315 \text{ кг}$$

(78 г/моль – молекулярная масса карбамата аммония).

При степени превращения карбамата аммония в карбамид 70%, количество карбамата составит:

$$1950 \cdot \frac{100-70}{100} = 585,0 \text{ кг}$$

Определим количество аммиака, уходящего с продуктом реакции: на образование карбамата аммония расходуется аммиака:

$$\frac{1950 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 850 \text{ кг}$$

остается не прореагировавшего аммиака:

$$1912,5 - 850 = 1062,5 \text{ кг}$$

Выделившаяся вода взаимодействует с избыточным аммиаком, образуя: NH<sub>4</sub>OH, количество которого равно:

$$(315 \cdot 35) / 18 = 612,5 \text{ кг}$$

где:

35 и 18 – мольные массы NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

На образование 612,5 кг NH<sub>4</sub>OH затрачивается аммиака:

$$(612,5 \cdot 17) / 35 = 297,5 \text{ кг}$$

Остается избыточного аммиака в газовой фазе:

$$1062,5 - 297,5 = 765 \text{ кг}$$

Таблица 1 – Материальный баланс синтеза карбамида

Приход	Расход
аммиак – 1912,5 кг	карбамид – 1050 кг
CO <sub>2</sub> – 1100кг	карбамат аммония– 585,0 кг
–	вода – 315кг
–	избыточный аммиак – 1062,5 кг
–	в виде NH <sub>4</sub> OH – 297,5 кг
–	аммиак в газе – 765кг
Всего: 3012,5кг	Всего: 3012,5кг

**Базовый уровень**

**Задача 1**

Рассчитать материальный баланс колонны синтеза карбамида на часовую производительность. Данные для расчета:

производительность установки, т/год.....	450000
давление в колонне синтеза, Па.....	$200 \cdot 10^5$
температура, °C .....	190
мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ .....	4,2:1:0,5
степень конверсии карбамата аммония в карбамид,%.....	70
общие потери карбамида на стадиях, %.....	6

#### **Задача 2**

Рассчитать практический расход реагентов в производстве карбамида из расчета на 1 т мольное отношение  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ .....4,5:1:0,5  
степень превращения  $\text{CO}_2$ , %.....65  
общие потери карбамида, .....5

#### **Задача 3**

Определить количество аммиака, диоксида углерода и воды, возвращаемых в цикл с раствором углеаммонийных солей (УАС), по схеме с полным жидкостным рециклом. Расчет вести на 57 т/ч карбамида.

Содержание аммиака в водном растворе углеаммонийных солей, возвращаемых в цикл 38%.

Давление в колонне синтеза, Па.....	$200 \cdot 10^5$
Температура, °C .....	200
Общие потери карбамида на стадиях, %.....	6
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ .....	3,5:1:0,5
Степень конверсии карбамата аммония в карбамид,%.....	66

### **Повышенный уровень**

#### **Задача 1**

Сравнить технологические схемы производства карбамида применяемых в отечественной, современной химической промышленности. Указать на достоинства и недостатки, особенности используемой аппаратуры.

#### **Задача 2**

Дать сравнительную характеристику зарубежных технологических схем производства карбамида применяемых в современной химической промышленности. Указать на особенности рецикла реагентов в этих схемах.

### **Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме**

#### **Основная литература:**

1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### **Дополнительная литература:**

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### **Интернет-ресурсы:**

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

## ТЕМА 5. ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС СИНТЕЗА КАРБАМИДА

**Цель занятия:** приобретение основ составления теплового баланса процесса

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

#### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

**Актуальность темы.** Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

#### Теоретическая часть

Энергетический (тепловой) баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход тепла процесса (аппарата). Энергетический баланс составляется на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым полная энергия изолированной системы есть величина постоянная. Обычно, для химических процессов составляется тепловой баланс, уравнение которого задается выражением:

$$\Sigma Q_{\text{приход}} = \Sigma Q_{\text{расход}}$$

Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты в данном аппарате (или производственной операции) должен быть равен расходу теплоты в том же аппарате (или операции). Для аппаратов (процессов) непрерывного действия тепловой баланс составляют на единицу времени, а для аппаратов (процессов) периодического действия – на время цикла (или отдельного периода) обработки. Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов химических реакций (экзотермических и эндотермических) и физических превращений (испарение, конденсация и т.п.), происходящих в аппарате с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата. Тепловой баланс, подобно материальному, выражают в виде таблиц, схем или диаграмм. В приходные статьи теплового баланса, как правило, входят: физическая теплота, вносимая нагретыми веществами; теплота, развиваемая экзотермическими процессами; теплота, поступающая извне. В расходные статьи входят: физическая теплота, уносимая продуктами реакции; теплота, поглощаемая в эндотермических процессах (десорбция газов, парообразование, плавление, растворение); потери теплоты в окружающую среду. В общем случае уравнение теплового баланса для определенного аппарата или узла технологического процесса имеет следующие составляющие:

$$Q_{исх} = C_A \cdot m_A \cdot (T_A - T_0); \quad (1)$$

$$Q_{исх} = i_A \cdot m_A; \quad (2)$$

$$Q_{х.р} = Q_T \cdot X_A \cdot n_A; \quad (3)$$

$$Q_{прод} = C_R \cdot m_R \cdot (T_R - T_0); \quad (4)$$

$$Q_{прод} = i_R \cdot m_R, \quad (5)$$

где  $Q_{исх}$  – теплота, вносимая реагентами, кДж;  $Q_{х.р}$  – теплота, поступающая (или отводимая) при протекании химической реакции, кДж;  $Q_{прод}$  – теплота, уносимая продуктами реакции, кДж;  $Q_T$  – тепловой эффект реакции, кДж/моль;  $X_A$  – степень превращения исходного реагента;  $n_A$  – количество вещества реагентов, моль;  $m_A$ ,  $m_R$  – массы входящих реагентов и выходящих продуктов, кг;  $i_A$ ,  $i_R$  – энтальпия входящих реагентов и выходящих продуктов, кДж/кг;  $C_A$ ,  $C_R$  – теплоемкость исходных веществ или продуктов, Дж/(кг·К) или Дж/(м<sup>3</sup>·К);  $T_0$  – температура начала отсчета энтальпии, °С (при расчетах в химико-технологических процессах часто температурой начала отсчета энтальпии является 0 °С);  $T_A$  и  $T_R$  – температуры реагентов и продуктов соответственно, °С.

Теплоемкости газов, участвующих в процессе, для данной температуры рассчитывают по уравнению (коэффициенты  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  – приведены в справочниках):  $C = a_0 + a_1T + a_2T^2$ .  
(б) Если приходится иметь дело со смесями веществ, то необходимо знать теплоемкость смеси, которая вычисляется по закону аддитивности. Так, для смеси трех веществ в количестве  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$ , имеющих теплоемкости  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ , теплоемкость находят по формуле:

$$C_{смеси} = \frac{G_1 C_1 + G_2 C_2 + G_3 C_3}{G_1 + G_2 + G_3} = \omega(1) \cdot C_1 + \omega(2) \cdot C_2 + \omega(3) \cdot C_3, \quad (7)$$

где  $\omega(n)$  – массовые доли компонентов смеси.

### Вопросы и задания:

#### Пример 1

Рассчитать суммарный приход тепла процесса синтеза карбамида с учетом данных предыдущей задачи. Температура реагентов, поступающих в колонну синтеза: жидкого аммиака 105°С, диоксида углерода 35°С. Температура в колонне синтеза 200°С.

Решение

Количество теплоты, поступающей с реагентами:  
с диоксидом углерода:

$$Q_1 = 1100 \cdot 1,026 \cdot 35 = 39501 \text{ кДж}$$

где:

$C_p = 1,026$  – теплоемкость  $\text{CO}_2$ , рассчитанная как  $C_p = a + bT + cT^2$ , кДж/кг·К;  
с жидким аммиаком:

$$Q_2 = 1912,5 \cdot 553,1 = 1\,057\,803 \text{ кДж}$$

где:

553,1 – энтальпия жидкого аммиака кДж/кг.

Теплота образования карбамата аммония:

$$Q_3 = \frac{1950}{78} (159350 - 77456) = 2047350 \text{ кДж}$$

где:

159350 – тепловой эффект реакции образования твердого карбамата аммония из газообразного аммиака и диоксида углерода, кДж/кмоль;

77456 – теплота плавления карбамата аммония, кДж/кмоль.

Теплота образования  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

$$Q_4 = \frac{612,5 \cdot 10626}{35} = 185955 \text{ кДж.}$$

где:

10626 – тепловой эффект образования  $\text{NH}_4\text{OH}$ , кДж/кмоль.

Суммарный приход теплоты:

$$Q_{\text{прих.}} = 39501 + 1\,057\,803 + 2047350 + 185955 = 3330609 \text{ кДж.}$$

### **Базовый уровень**

#### **Задача 4**

Рассчитать тепловой баланс колонны синтеза карбамида из расчета на часовую производительность. Данные для расчета:

производительность установки, т/год.....	450000
давление в колонне синтеза, Па.....	$200 \cdot 10^5$
температура, °С .....	190
мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ .....	3,9:1:0,5
степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %.....	69
общие потери карбамида на стадиях, %.....	5
Недостающие данные принять из литературных источников.	

### **Повышенный уровень**

Составить тепловой расчёт колонны синтеза мочевины для условий, приведенных в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Данные для расчета



Данные для расчета	ВАРИАНТ				
	I	II	III	IV	V
Абсолютное давление в колонне синтеза, МПа	19,0	18,0	20,0	21,0	19,5
Температура в колонне синтеза, °С	200	195	180	190	185
Температура аммиака, поступающего в колонну синтеза, °С	100	95	90	85	80
Температура CO <sub>2</sub> , поступающего в колонну синтеза, °С	30	28	32	30	30
Исходный газ содержит, % мас.					
CO <sub>2</sub>	98	94	96	95	97
N <sub>2</sub>	2	6	4	5	3
Избыток NH <sub>3</sub> составляет от стехиометрического количества, %	130	150	170	230	200
Степень превращения карбамата аммония в мочевины %;	80	87	75	85	82
Потери мочевины при дистилляции и упаривании, %;	7	7,5	5	6	8
Критическая температура аммиака, °С	132,9	132,9	132,9	132,9	132,9
Энтальпия жидкого аммиака при 132,9 °С, кДж/кг	939,9	939,9	939,9	939,9	939,9
Энтальпия жидкого аммиака при температуре подачи в колонну, кДж/кг	549,2	524,4	469,6	414,8	360,0
Расчёт составить на массу мочевины в виде готового сухого продукта, кг	1000	500	1500	500	1000

### Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

#### Основная литература:

- 1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### Дополнительная литература:

- 1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.
- 2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013
- 3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .
- 4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.
- 5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

## ТЕМА 6. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. РАСЧЕТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

**Цель занятия:** приобретение умений расчета задач при производстве серной кислоты

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом; технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; основы выявления и устранения отклонений от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

Уметь: осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции; выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

#### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-11	способностью выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса

**Актуальность темы.** Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

#### Теоретическая часть

Свойства серной кислоты

Оксид серы  $\text{SO}_3$ , а также моногидрат  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяются в воде в любых соотношениях с выделением теплоты. Теплоту разбавления, выделяющуюся при растворении 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в n кмоль  $\text{H}_2\text{O}$ , вычисляют по формуле:

$$Q = n \cdot 74833/n + 1.7883$$

Тепловой эффект разбавления серной кислоты с начальным содержанием  $n_1$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до содержания  $n_2$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  определяют по разности тепловых эффектов разбавления кислоты полученной концентрации ( $Q_2$ ) в исходной концентрации ( $Q_1$ ):

$$Q_2 - Q_1 = (n_2 \cdot 74833/n_2 + 1.7883) - (n_1 \cdot 74833/n_1 + 1.7883).$$

Теплоту смешения двух кислот разной концентрации определяют по формуле:

$$Q_{\text{см}} = Q_3 (m_1 + m_2) - Q_1 m_1 - Q_2 m_2$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  – теплоты разбавления для исходных кислот;

$Q_3$  – для полученной кислоты;

$m_1$  и  $m_2$  – массы 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  во взятых для смешения растворах кислот, кмоль.

Зависимость энтальпии реакции окисления  $\Delta H$  оксида серы (4) в оксид серы (6) в некотором интервале температур от  $T_{нач.}$  до  $T_{кон.}$  выражается эмпирическим уравнением:

$$\Delta H = - (101420 - 9.26 T_{ср}) \text{ кДж/моль},$$

где  $T_{ср.} = (T_{кон.} - T_{нач.})/2.3 \lg(\text{кон.}/T_{нач.})$ .

Константа химического равновесия  $K_p$  реакции окисления оксида серы (4) в оксид серы (6) рассчитывается по уравнению:

$$K_p = p_{\text{SO}_3} / p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}$$

где  $p_{\text{SO}_3}, p_{\text{SO}_2}, p_{\text{O}_2}$  – равновесные парциальные давления газов, Па.

Массу поглощаемого  $\text{SO}_3$  в олеумном абсорбере рассчитывают по формуле:

$$m = k \cdot F \cdot \Delta P_{ср.}$$

где  $\Delta P_{ср.}$  – средняя движущая сила абсорбции (средняя разность парциальных давлений  $\text{SO}_3$  в газе и равновесное давление  $\text{SO}_3$  над кислотой, Па);  $m$  – масса абсорбированного  $\text{SO}_3$ , кг/ч;  $k$  – коэффициент скорости абсорбции;  $F$  – поверхность насадки абсорбционной башни,  $\text{м}^2$ .

### Вопросы и задания:

#### Пример 1

К 500 кг серной кислоты прибавили 30 кг воды. Определите концентрацию получившейся кислоты и повышение температуры в результате разбавления.

Решение:

Концентрация полученной кислоты:

$$(500 \cdot 0.85 / 500 + 30) \cdot 100 = 80.19\%.$$

Содержание воды в исходной кислоте (в кмоль на 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

$$n_1 = (500 \cdot 0.15 / 18) + (500 \cdot 0.85 / 98) = 4.17 / 4.34 = 0.96.$$

Содержание воды в полученной кислоте:

$$n_2 = (500 \cdot 0.15 + 30 / 18) + (500 \cdot 0.85 + 30 / 98) = 5.83 / 4.34 = 1.34 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} \text{ на 1 кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Определяем теплоту разбавления до 85%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$Q_1 = (0.96 \cdot 74833 / 0.96 + 1.7983) = 71839.6 / 2.7583 = 26044.88 \text{ кДж/моль}.$$

Находим теплоту разбавления до 80.19 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$Q_2 = (1.346 \cdot 74833 / 1.34 + 1.7983) = 120027.62 / 3.1383 = 31952.39 \text{ кДж/моль}.$$

Определяем теплоту разбавления 85%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 80.19%:

$$Q_2 - Q_1 = 31952.39 - 26044.88 = 5907.51 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитываем содержание кислоты в 530 кг 80.19%-ного раствора в кмоль:

$$n = 530 \cdot 0.8019 / 98 = 4.34 \text{ кмоль}.$$

Следовательно, всего выделится теплоты:

$$Q_3 = 5907.51 \cdot 4.34 = 25619.73 \text{ кДж}.$$

Это количество теплоты пойдет на нагревание 530 кг 80.19%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По справочным данным, удельная теплоемкость ее 1.83 кДж·(кг·К).

Отсюда  $Q_3 = c \cdot m \cdot \Delta T = 1.83 \cdot 530 \cdot \Delta T$ .

$$\Delta T = 25619.73 / 1.83 \cdot 530 = 26.4.$$

$$\Delta T = 26.4 \text{ К}$$

#### Пример 2.

Рассчитайте объем сухого воздуха, необходимый для сжигания 100 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 43% S, влажность колчедана 6.8%,  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе 11% по объему. Коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1.5\%$ . Состав воздуха: 21% кислорода и 79% азота по объему.

Решение.

Определяем массу сухого колчедана:

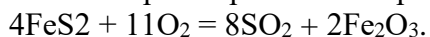
$$100 - (100 \cdot 0.068) = 93.2 \text{ кг}.$$

Пирит  $\text{FeS}_2$  в колчедане составляет:

$$120 \cdot 43 / 32 \cdot 2 = 80.62,$$

где 120 и 32 – молекулярные массы  $\text{FeS}_2$  и S.

Обжиг пирита протекает по реакции, выражаемой уравнением:



Рассчитаем, сколько оксида серы получается при обжиге 100 кг колчедана, содержащего 80.62 кг пирита:

$$80.62 \cdot 8 \cdot 64 / 4 \cdot 120 = 85.99 \text{ кг или } 85.99 \cdot 22.4 / 64 = 30.10 \text{ м}^3$$

Определяем объем обжигового газа:

$$30.1/11 = 273.64 \text{ м}^3$$

и объем кислорода, израсходованного на получение 30.1 м<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>

$$30.1 \cdot 11 / 8 = 41.39 \text{ м}^3$$

Рассчитаем объем кислорода с учетом избытка воздуха ( $\alpha = 1.5\%$ ):

$$41.39 \cdot 1.5 = 62.08 \text{ м}^3$$

Тогда объем воздуха, поступающего на окисление, составляет:

$$62.08/0.21 = 295.63 \text{ м}^3$$

### **Базовый уровень**

**Задание 1.** К 750 кг серной кислоты прибавили 40 кг воды. Определите концентрацию получившейся кислоты и повышение температуры в результате разбавления.

**Задание 2.** Рассчитайте объем сухого воздуха, необходимый для сжигания 100 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 48% S, влажность колчедана 5,6%, SO<sub>2</sub> в обжиговом газе 15% по объему. Коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1.5\%$ . Состав воздуха: 21% кислорода и 79% азота по объему.

**Задание 3.** В олеумный абсорбер поступает 30500 м<sup>3</sup>/ч газа, содержащего 10% SO<sub>3</sub>. Абсорбер орошается олеумом, содержащим 19% SO<sub>3</sub>; вытекающий олеум содержит 21.5% SO<sub>3</sub>.

Определите массу олеума, необходимую для орошения абсорбера в кг/ч, если степень абсорбции SO<sub>3</sub> составляет 40%.

### **Повышенный уровень**

**Задание 1.** Определите теоретическую теплотворную способность (теплоту горения в кДж/кг) углистого колчедана, содержащего 42% серы и 5% углерода. Известно, что 1 кг чистого пирита при сгорании дает 7060 кДж/кг, а 1 кг углерода – 32700 кДж/кг.

**, рекомендуемый к использованию по данной теме**

#### **Основная литература:**

1 Кондауров Б.П., Александров В. И., Артемов А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. - М.: Академия, 2012

#### **Дополнительная литература:**

1 Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: монография / Л. В. Пешкова, Н. А. Степовая.– Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2009.

2 Ильин А. П., Кунин А. В. Производство азотной кислоты.- СПб.: Лань, 2013

3 Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. М.: КолосС, 2004 .

4 Р.С. Соколов Химическая технология. Учеб.пособие М: ВЛАДОС 2000. - том 448 с, П-том 368с.

5 Производство аммиака/ Под ред.В.П. Семенова, М.: Химия, 1985. - 368с.

#### **Интернет-ресурсы:**

1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование