

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 очной/заочной форм обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология
профиль Технология химических производств

Невинномысск 2024

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

Составители

К.С. Сылко, старший преподаватель

Содержание

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

Введение

Дисциплина « Технология связанного азота» относится к дисциплине части, формируемой участниками образовательных отношений. 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 CO_2 .

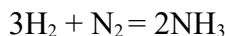
Формируемые компетенции или их части:

ПК-1 Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
--

ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы
--

Теоретическая часть

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



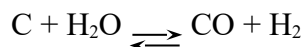
Этот метод оказался наиболее экономичным и в течение сравнительно короткого времени был реализован в промышленных масштабах в ряде стран и в настоящее время является основным методом производства связанного азота.

Современный процесс производства аммиака состоит из трех основных стадий:

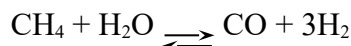
1. Получение исходного газа (синтез-газа).
2. Очистка газа от примесей.

Собственно синтез аммиака на катализаторе.

Основными способами получения синтез-газа являются газификация топлив:

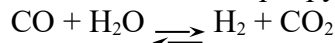


и конверсия углеводородных газов:



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 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 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 CO в газе снижается до 0,2 – 0,6%, что упрощает дальнейшую очистку газа.

Азото-водородная смесь, полученная любым из перечисленных способов, содержит примеси (CO , 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 поглощающую массу на основе ZnO и 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).

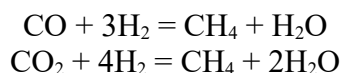
После очистки от серы газ очищают от диоксида углерода. Для удаления CO_2 газ подвергают промывке водой под давлением 20 – 30 ат или раствором моноэтаноламина

при атмосферном или повышенном давлении. Иногда очистку проводят в две стадии: первую – под атмосферным, вторую – под повышенным давлением.

В качестве абсорбента CO_2 применяются, кроме того, раствор карбоната калия, содержащий соединения мышьяка, или аммиачная вода. При аммиачной очистке CO_2 связывается в карбонат аммония, который на стадии регенерации поглотительного раствора разлагается при нагревании на CO_2 и NH_3 .

Очистка газа от остатков 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 CO , азот полностью поглощает остатки метана и аргон, также являющиеся нежелательными примесями при синтезе аммиака.

После конверсии оксида углерода на низкотемпературном катализаторе и удаления CO_2 очистка газа от остатков CO и 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 CO_2 под давлением 2,8 МПа. Концентрация CO_2 в очищаемом газе обычно близка к 18%, т.е. парциальное давление 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

диэтанолamina (ДЭА);

- очистка горячими растворами поташа, активированными диэтанолamiном или соединениями мышьяка;
- водная очистка;
- очистка метанолом при низких температурах.

Моноэтанолamiновая очистка наиболее экономична при низком давлении и при малом содержании 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.

Моноэтанолamiновая 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 CO_2 и сернистых соединений.

Очистка газов от диоксида углерода водными растворами этанолamiнов – Механизм поглощения CO_2 водными растворами этанолamiнов

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

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 поглощательной ёмкости.

Этанолamiны применяются в виде водных растворов концентрацией 15-30%. Поглощение 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 CO_2 этанолamiнами, конечными продуктами взаимодействия которых являются карбонаты и гидрокарбонаты этаноламмония.

Если в газе присутствует H_2S , то происходит поглощение и очистка; газа от H_2S :

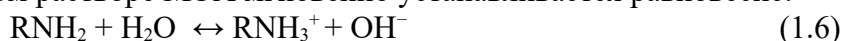


с образованием сульфида и бисульфида этаноламмония.

При небольших степенях карбонизации ($\alpha < 0,5$ моль 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 CO_2 с МЭА по карбонатному механизму можно записать в виде:



где γ - степень диссоциации карбаминовой кислоты.

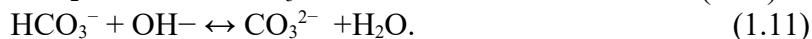
При полной диссоциации карбаминовой кислоты $1 + \gamma = 2$. Поскольку карбаминовая кислота диссоциирует практически полностью, то при $\alpha < 0,5$ на 1 моль CO_2 расходуется 2 моль МЭА. Следовательно, общий стехиометрический коэффициент "n" равен двум.

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

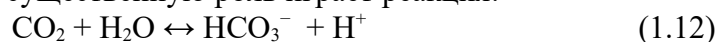
$$\text{Сж} = \text{Сж.о} \cdot (1 - n \cdot \alpha) \quad (1.9)$$

где Сж.о - концентрация МЭА в растворе, (моль/дм³).

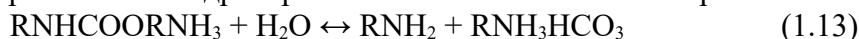
Диоксид углерода вступает также в реакцию с ионами OH^- :



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:

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

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

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

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

Зависимость константы скорости взаимодействия 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 CO_2 осуществляется главным образом в соответствии с реакциями (1.10), (1.12). Скорости этих реакций малы и они лимитируют скорость поглощения CO_2 , поэтому скорость абсорбции при

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

В промышленных условиях при поглощении CO_2 из конвертированного газа раствором МЭА (2,5-3,3 моль/дм³) под давлением 2,45-2,94 МПа можно достичь степени карбонизации $\alpha = 0,65-0,7$ моль/моль.

– Кинетика абсорбции CO_2 раствором МЭА

Поглощение CO_2 водными растворами этаноламинов представляет собой типичный случай абсорбции, осложнённой химической реакцией в жидкой фазе. Анализ поглощения 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 CO_2 и амина, кмоль/м³;

D_a и D_b – коэффициенты молекулярной диффузии в растворе соответственно CO_2 и амина, м²/сек;

n – стехиометрический коэффициент;

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

τ – 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, м²;

β – коэффициент массоотдачи, кмоль/(м²·сек·ед. движ. силы);

Δ – движущая сила (разность концентраций), кмоль/м³.

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

а) концентрация CO_2 в растворе на границе раздела фаз значительно выше концентрации 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;

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

Скорость абсорбции CO_2 определяется в кмоль/м²·сек уравнением:

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

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:

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

$$N = k_r \cdot \left(P_{\text{CO}_2} + \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{\beta_{\text{ж}}}{n} \cdot m_s \right) \quad (1.25)$$

где:

$\beta_{\text{ж}}$ – 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; м³ раствора / м³ газа.

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

$$\beta'_{\text{ж}} = \sqrt{D_A \cdot r_{\text{RNH}_2 \cdot \text{CO}_2} \cdot B_{\text{ж}}} \quad (1.26)$$

$$N = \sqrt{D_A \cdot r_{\text{RNH}_2 \cdot \text{CO}_2} \cdot B_{\text{ж}} \cdot A_p} \quad (1.27)$$

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

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

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:

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

Факторы, влияющие на растворимость CO_2 в моноэтанолаmine

Скорость жидкости. Скорость жидкости влияет на коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{ж}}$, 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 м³/м²·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 $V_{\text{ж}}$ скорость абсорбции CO_2 растёт (1.25), (1.27). Это наблюдается в интервале концентраций от 0,5 до 5 моль/дм³. При дальнейшем увеличении $V_{\text{ж}}$ коэффициент массопередачи уменьшается, что обусловлено возрастанием вязкости раствора МЭА.

Степень карбонизации. С ростом степени карбонизации скорость абсорбции снижается, что связано со снижением $V_{\text{ж}}$ 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_2 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 $+ 0,01 \text{ см}^3$;
 - 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 ректифицированный 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

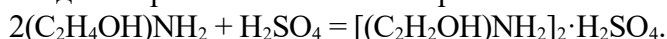
Методическая инструкция № 1

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 (НС1) в присутствии смешанного индикатора или метилового красного.

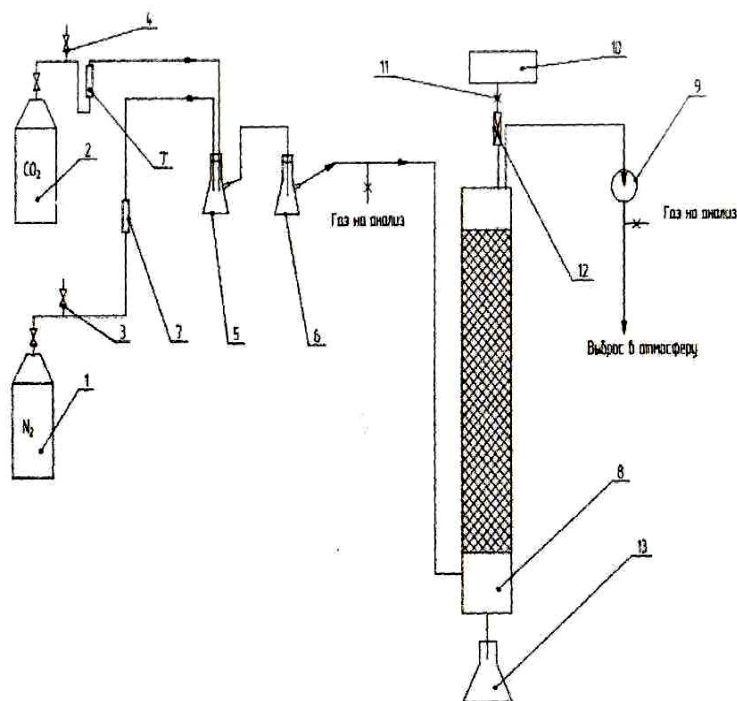


Адсорбцию CO_2 раствором МЭА проводят на установке (рисунок.1.1). Азот и диоксид углерода подаются на установку из баллонов 1,2. Отбор газов осуществляют с помощью редуктора. Для более тонкой регулировки расхода газа и во избежание разрыва склянок пользуются регулируемыми зажимами 3,4. Смешение газовых 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 (рН = 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 см³ наливают 100 см³ дистиллированной воды пипеткой, предварительно ополоснув её анализируемым раствором, вносят от 1 до 5 см³ раствора МЭА (в зависимости от его концентрации), добавляют 2-3 капли смешанного индикатора или метилового красного и титруют раствором Н₂SO₄ с молярной концентрацией С(1/2 Н₂SO₄)=0,1 моль/дм³ 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 (С₁, г/дм³) вычисляют по формуле:

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

Массовую долю МЭА в растворе (С₂, %) вычисляют по формуле:

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

где:

V₁ – объём раствора Н₂SO₄ с молярной концентрацией, см³

С(1/2 Н₂SO₄)=0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование пробы, см³.

К – поправочный коэффициент к молярной концентрации раствора Н₂SO₄;

0,0061 – массовая концентрация раствора Н₂SO₄ по МЭА (г/см³), С(1/2 Н₂SO₄) = 0,1 моль/дм³,

V – объём пробы, см³;

ρ – плотность раствора МЭА при температуре окружающего воздуха, г/см³.

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%.

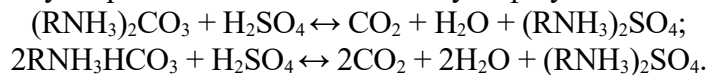
Методическая инструкция №2

Определение содержания CO₂ в растворе МЭА

Методика предназначена для определения содержания диоксида углерода в насыщенном CO₂ растворе моноэтаноламина.

Метод измерения

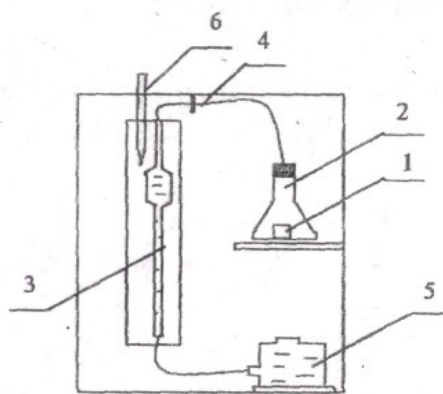
В результате взаимодействия H₂SO₄ с карбонатом и гидрокарбонатом этаноламмония диоксид углерода выделяется в газовую фазу:



Количество выделившегося диоксида углерода определяется в газовой бюретке.

Выполнение измерений

Прибор для измерения (рисунок 1.3) состоит из реакционного сосуда (колбы ёмкостью 250 см³), газоизмерительной бюретки на 100 см³ с делением 0,2 см³ 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 CO₂ в растворе МЭА

В стаканчик 1, помещённый в реакционную склянку 2, вливают 1–5 см³ раствора МЭА. Предварительно в реакционную склянку вносят 10–20 см³ H₂SO₄ 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:

V₀ – объём выделившегося CO₂, приведённый к нормальным условиям, см³;

V – объём взятого на анализ раствора МЭА, см³.

Таблица 1.3 – Параметры процесса абсорбции CO₂ 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 ₂ в газе		CO ₂ в МЭА
	вход	выход	вход						вход	выход	вход	выход	выход
	мин	мин	мин										
мин	см ³ /мин	см ³ /мин	см ³ /мин	см ³ /см ² ·мин	°С	Па	Па	Па	г/дм ³	г/дм ³	% (об)	% (об)	г/дм ³

Таблица 1.4 – Расчетные показатели процесса

№ опыта	W _{CO₂}		α	N
	кг/с	кмоль/с		кмоль/м ² с

Содержание отчета

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

2) Концентрацию CO₂ 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 CO_2 в газе (вход в абсорбер), $\text{дм}^3/\text{сек}$;
 y_2 - концентрация CO_2 в газе (выход из абсорбера), $\text{дм}^3/\text{сек}$;
 x_1 - концентрация CO_2 в МЭА (выход), $\text{г}/\text{дм}^3$;
 x_2 - концентрация 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, м^2 ;
 H_n - высота слоя насадки, м ;
 S - площадь поперечного сечения абсорбера, м^2 ;
 D - диаметр абсорбера, м ;
 σ - удельная поверхность сухой насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$;
 φ - коэффициент смоченности насадки.

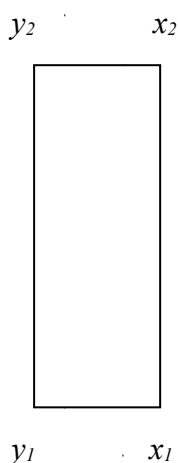


Рисунок 1.2 Схема технологических потоков в абсорбере

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 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_{CO_2} , α , N по формулам, приведенным выше. Расчётные показатели заносят в таблицу).

3) Строят графические зависимости α , N от изменяемых условий процесса: плотности орошения, температуры, парциального давления CO_2 и т.д.

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

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Охарактеризуйте методы очистки технологического газа от CO_2 в производстве аммиака.

2. Приведите основные химические реакции, протекающие при абсорбции CO_2 этаноламинами.
3. Схема взаимодействия CO_2 с МЭА по карбонатному механизму.

Повышенный уровень

1. Проанализируйте уравнение абсорбции CO_2 этаноламинами.
2. Напишите уравнение кинетики процесса абсорбции CO_2 в зависимости от области протекания процесса.
3. Способы интенсификации процесса очистки газа от CO_2 этаноламинами.

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:

ПК-1 Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
--

ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы
--

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.

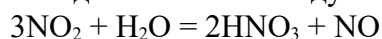
В 1960-х годах разработан агрегат по производству азотной кислоты мощностью 120 тыс.т/год под давлением 0,73 МПа с использованием высокотемпературной каталитической очистки выхлопных газов, выпускающий продукцию в виде 53 – 58% HNO₃. Главной отличительной чертой этого агрегата является его автономность 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 HNO₃. 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.

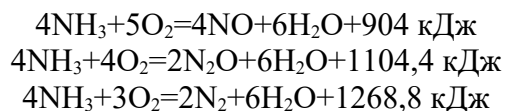
Во всех промышленных способах получения разбавленной азотной кислоты основными стадиями являются: очистка сырья, каталитическое окисление аммиака, утилизация тепла, вывод из нитрозного газа реакционной воды, абсорбция оксидов азота, очистка газовых выбросов. К тенденциям развития этой технологии относятся: обеспечение наибольшей надежности конструкций аппаратуры и машинных агрегатов, повышение степени кислотной 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.

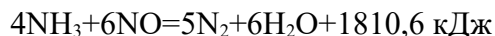


Исследования показывают, что при окислении аммиака на различных катализаторах и в зависимости от условий ведения процесса можно получить оксид азота, элементарный азот и оксид азота (I). В гомогенных условиях при горении аммиака в

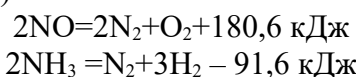
кислородсодержащей смеси образуется только молекулярный азот N₂. Минимальная энергия поджигания стехиометрической АВС, содержащей 22 % (об.), составляет 680 МДж, температура горения такой смеси 2040 °С.



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

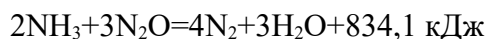


диссоциация оксида азота (II) и аммиака

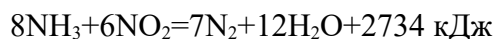


В газах после окисления аммиака может находиться также не прореагировавший, аммиак.

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 (NO+NO₂) и продукты их взаимодействия (N₂O₄+N₂O₃), а также оксид азота (I) – N₂O. Концентрация NO_x (NO+NO₂) 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 NO₂ составляют 5 мг/м³, в приземном слое атмосферы – 0,086 мг/м³. 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 см³ ГОСТ 1770-74
2. Микробюретка емкостью 2 см³
3. Пипетка емкостью 10 см³ 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 I₂ в 1 см³ раствора. 0,2г возогнанного йода количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 дм³, омывая бюкс водным раствором KI, содержащим 0,5 г KI в 1 дм³ воды. Объем в колбе доводят до метки раствором KI и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

Указания по технике безопасности

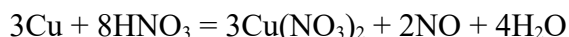
1. К работе на установке допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам безопасности работы в химической лаборатории.
2. Работу осуществлять под зонтом, при включенной вентиляции, не допуская попадания продуктов реакции в атмосферу лаборатории.
3. При выполнении работы использовать индивидуальные 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:

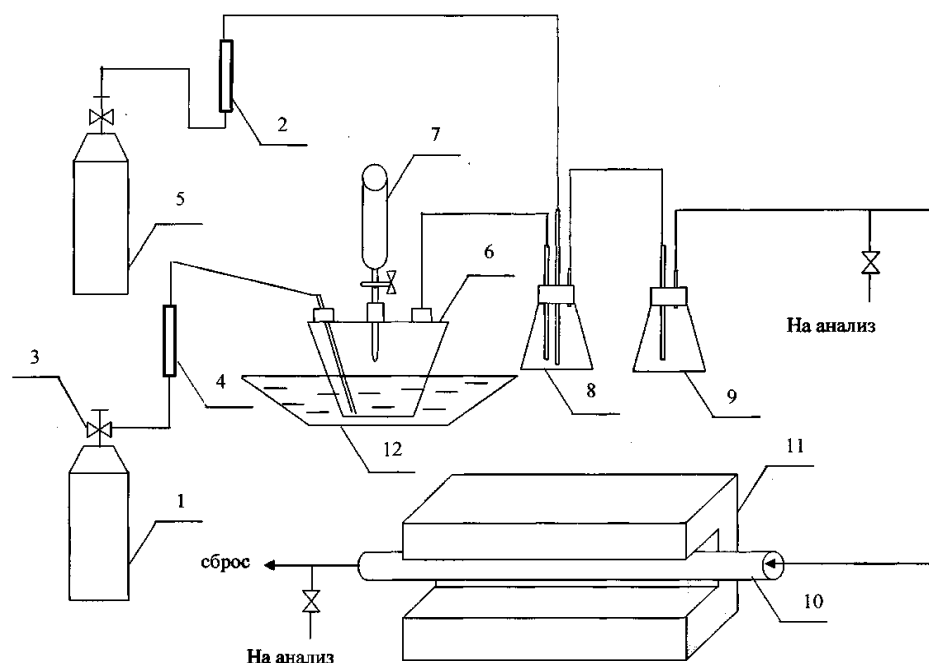


Стружки меди помещают в трехгорлую колбу 6, проверяют герметичность системы. Продувают установку азотом из баллона с азотом 1. Разогревают катализатор до требуемой температуры в печи 11. Из капельной воронки 7 приливают в избытке азотную кислоту концентрацией 30-35% (масс). Задают по ротаметру 4, используя вентиль тонкой регулировки 3, количество азота, необходимое для поддержания концентрации NOx 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.

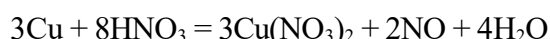
Примечание: расходы газов устанавливаются в соответствии с заданием преподавателя.



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

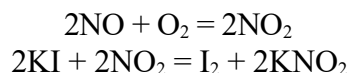
Область применения

Данная методика применяется для определения содержания NO_x в хвостовых газах до и после реактора каталитической очистки в производстве неконцентрированной азотной кислоты.

Сущность метода

Метод основан на окислении NO кислородом воздуха и последующем взаимодействии 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 см^3 , содержащие 50 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 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 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 см³. Емкость склянки определяют один раз.

В калибровочную склянку пипеткой переносят 100 см³ 3% раствора йодистого калия и эвакуируют при помощи вакуумного насоса до остаточного давления 200-250 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_x в пересчете на NO₂ 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, см³;

0,0353 - объем NO_x, соответствующий 1 см³ стандартного раствора йода, см³;

100 - пересчет в проценты;

V_0 - объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, см³.

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

где: V - объем склянки пробоотборной, см³;

100 - объем 3 % раствора йодистого калия, см³;

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.

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:

ПК-1 Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса

ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

Теоретическая часть

Физико-химические свойства аммиачной селитры

Аммиачная селитра - (нитрат аммония) NH_4NO_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 ³ :	
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 ₄) ₂ SO ₄	0,11	23-24
0,18%(NH ₄) ₂ SO ₄ +0.3% P ₂ O ₅	0,10	23-24
Mg (NO ₃) ₂ (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	
I.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
I.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% $(NH_4)_2 SO_4$.

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

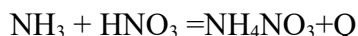
Гранулы обрабатывают ПАВ – диспергатором НФ; обработка ПАВ снижает слеживаемость гранул при перевозке и хранении аммиачной селитры.

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% HNO_3 с предварительным подогревом исходного сырья дает возможность при атмосферном давлении получить раствор высокой концентрации (до 92-95 % NH_4NO_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/дм³.

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 кислотно-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 см³.

Пипетки вместимостью 5,10,25 см³.

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 см³ 0,03%-ного раствора метилового красного в 70 %-ном этиловом спирте смешивают с 15 см³ 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.

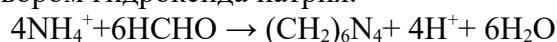
Задания

1. Определить концентрацию NH₄OH в исходном растворе.
2. Приготовить различные концентрации разбавленной азотной кислоты.
 3. Рассчитать количество разбавленной азотной кислоты необходимой для нейтрализации навески NH₄OH (навеска одинакова в каждом из опытов).
 4. После подготовки и расчета реагентов проводят нейтрализацию HNO₃ раствором NH₄OH в реакторе. В качестве реактора используют изолированный стакан с мешалкой.
 5. В процессе нейтрализации измеряют: 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 NO₃⁻, NH₄⁺, N_{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/дм³ 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 см³ и растворяют в 50 см³ 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/дм³, 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, см³.

Коэффициент поправки K вычисляют по формуле:

$$K = \frac{C_0}{0.1},$$

где:

C_0 – действительная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;
0,1 – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³.

Аналогично определяют коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH}) = 0,25$ моль/дм³, 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 см³, 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 см³ полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 см³, 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/дм³ до зеленого окрашивания.

Затем в колбу приливают 25 см³ раствора формалина, предварительно нейтрализованного раствором гидроксида натрия с $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ в присутствии фенолфталеина, и через 1 мин титруют раствором гидроксида натрия молярной концентрации с $(\text{NaOH}) = 0.1$ или 0.25 моль/дм³ 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, см³;

K – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия;

C – заданная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, равная 0,1 или 0,25 моль/дм³;

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 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Мутные растворы фильтруют через фильтр «синяя лента». Затем откалиброванной пипеткой отбирают 50 см³ 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 см³ воды. Колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и приемником.

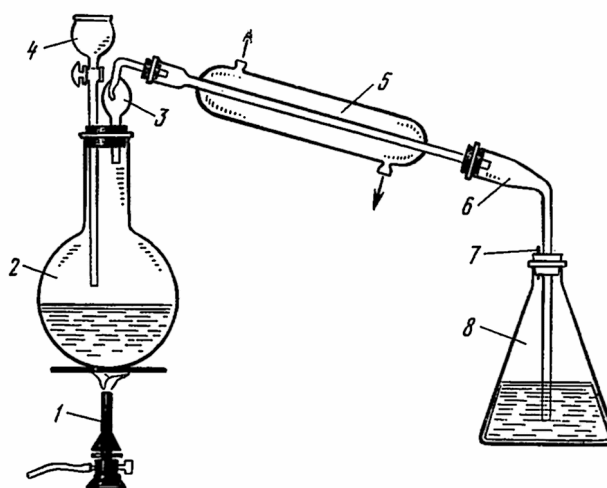
Из бюретки в приемник наливают 25–50 см³ 0,5 н. или 0,1 н. раствора серной кислоты, добавляют 3 капли смешанного индикатора и небольшое количество воды для того, чтобы барбатер был закрыт жидкостью.

В круглодонную колбу из капельной воронки осторожно приливают от 40 см³ 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 см³ 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, см³;

V_1 – объем точно 0,5 н. или 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование избытка кислоты в анализируемой пробе, см³;

K – количество азота, соответствующее 1 см³ 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	т, г	% масс.	Расход	т, г	% масс.
HNO ₃			NH ₄ NO ₃		
NH ₄ 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 NH_4NO_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 потрь аммиака и кислоты, г;

$C(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ – теплоемкость раствора NH_4NO_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 NH_4NO_3 определяем по формуле:

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

где:

η – коэффициент температурной депрессии при любом давлении.

Значение коэффициента η 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;

ΔH – 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

Приход		Расход	
Статья	кДж	статья	кДж

С аммиаком		С раствором NH_4NO_3	
С HNO_3		С соковым паром	
Тепло реакции нейтрализации		Потери в окружающую среду	
Всего:		Всего:	

Таблица 2.8 – Коэффициент температурной депрессии

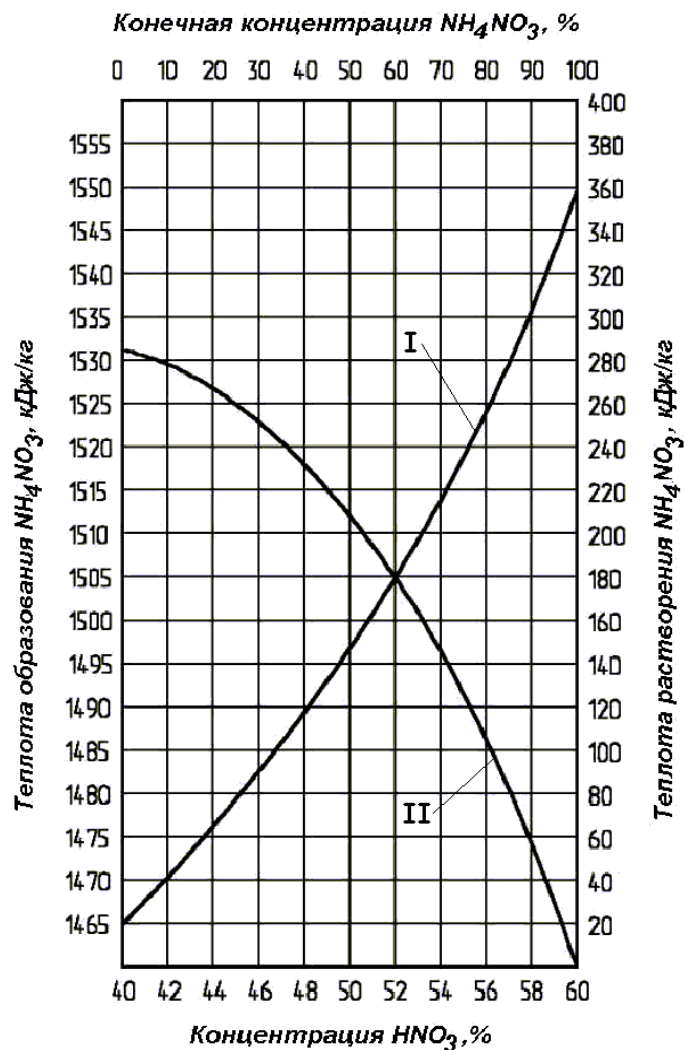
t, °C	η
135	1,2525
130	1,2135
125	1,1757
120	1,1318
115	1,1025
110	1,0674
105	1,0333
100	1
95	0,9677
90	0,9362
85	0,9056
80	0,8755
75	0,8463
70	0,8177
65	0,7899
60	0,7628
55	0,7364
50	0,7106
45	0,6854
40	0,6609

Таблица 2.9 – Теплоемкость HNO₃(кДж/кг·град)

Концентрация раствора HNO ₃ , %	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 ₄ NO ₃ , %	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 NH_4NO_3 с учетом теплоты разбавления HNO_3 ; кривая II – теплота растворения NH_4NO_3 .

Рисунок 2.2 – Зависимость теплового эффекта реакции получения аммиачной селитры от концентрации HNO_3 и конечной концентрации NH_4NO_3 .

Содержание отчета

1. По полученным аналитическим данным определяют концентрацию NH_4NO_3 и каждом из опытов.
2. Рассчитывают количество полученной NH_4NO_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 ₃		N _{анал.} , %масс	N _{амм.} , Г	N _{сбм.} , %масс	N _{общ.} , Г	NH ₄ NO ₃ , Г	Общая навеска, Г	Масса пробы конечная, Г	Масса испарив. газов и паров, Г	T _{тех} NH ₃ , °C	T _{тех} HNO ₃ , °C	T _{max} , °C	τ опыта, max
	Навеска NH ₃ , Г	100% NH ₃ , Г	Навеска HNO ₃ , Г	Кол-во HNO ₃												

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?

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:

ПК-1 Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса

ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

Теоретическая часть

Карбамид (NH₂)₂CO – диамид угольной кислоты, называемый также мочевиной, в чистом виде представляет собой бесцветные не имеющие запаха кристаллы с плотностью при 25°C 1330 кг/м³, плавящиеся при 132,7°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:

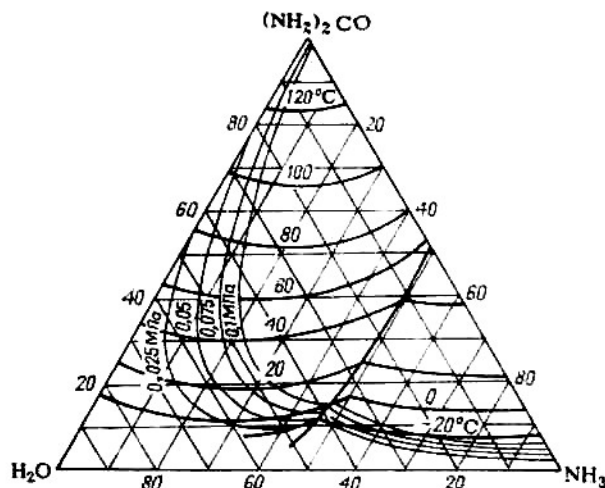
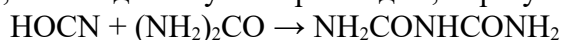


Рисунок 3.1 – Политермическая диаграмма состояния системы $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ с кривыми давлениями (МПа) пара насыщенных растворов.

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

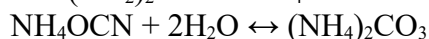
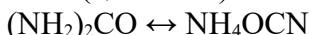


Добавка нитрата аммония также приводит к стабилизации карбамида.

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 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. С аммиаком карбамид образует аммиакат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_3$, содержащий 77,9% карбамида и плавящийся инконгруэнтно 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 $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$.

С кислотами карбамид, являющийся слабым основанием (при 25 °C константа диссоциации $1,5 \cdot 10^{-14}$), образует солеобразные соединения: нитрат $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{HNO}_3$, малорастворимый в воде, при нагревании разлагающийся со взрывом; фосфат $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, 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 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и особенно карбофосфат – фосфат карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$.

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_3). 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 карбамидокроtonовые 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 менее 46,3 и 46,2% N, не больше 0,6 и 0,9% биурета, 0,2 и 0,3 % H_2O , 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_3 и CO_2 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_3 , CO_2 , H_2O) 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 – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_3$ и $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ – 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.

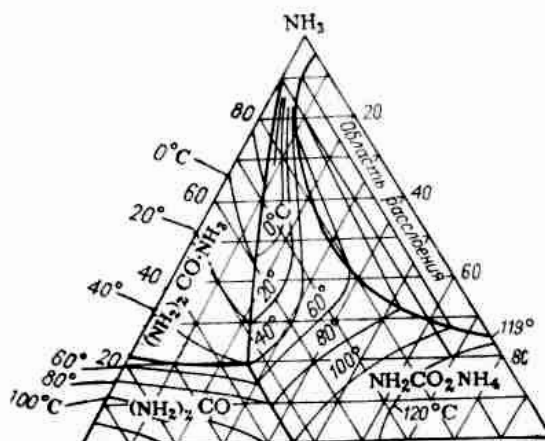


Рисунок 3.2 – Диаграмма состояния системы карбамид-карбамат аммония-аммиак.

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 $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5$ моль/дм³;

Натрия гидроксид по [ГОСТ 4328](#), х.ч., растворы молярными концентрациями $C(\text{NaOH})=0,1; 0,5$ или 1 моль/дм³;

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 см³.

Цилиндры 1-10; 1(3)-50 по [ГОСТ 1770](#).

Пипетки вместимостью 5, 10, 25 см³

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 $C(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/дм³, 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/см³.

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/дм³, 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

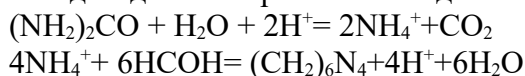
Порядок проведения работы

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/дм³ навеску янтарной кислоты массой 0,15-0,25 г или кислого фталевое-кислого калия массой 0,5 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 50 см³ 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/дм³, 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, см³.

Коэффициент поправки K вычисляют по формуле:

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

где:

C_0 – действительная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³, (0,1 моль/дм³ – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия);

Аналогично определяют коэффициенты поправки для молярных концентраций растворов гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,5$ моль/дм³ и $C(\text{NaOH})=1$ моль/дм³, 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 см³ 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 см³ (при анализе жидких удобрений 25 см³ продукта помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, отбирают пипеткой 10 см³ раствора и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³) и прибавляют 5-10 см³ 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 см³ дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли индикатора метилового красного и нейтрализуют избыток кислоты раствором гидроксида натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH})=5 \text{ моль/дм}^3$ до перехода розовой окраски раствора в желтую, а затем по каплям добавляют раствор серной кислоты молярной концентрации $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5 \text{ моль/дм}^3$ до появления розового оттенка.

К охлажденному до температуры окружающего воздуха нейтрализованному раствору прибавляют 20–40 см³ 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/дм³ до изменения розовой окраски через желтую до слабо-розовой, после чего раствор дотитровывают раствором гидроксида натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH})=0,1 \text{ моль/дм}^3$ 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 $(550 \pm 10) \text{ нм}$.

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 см³ воды в мерной колбе вместимостью 1000 см³, затем добавляют в колбу 400 см³ 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 см³ 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 см³ каждая с помощью бюретки вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 см³ раствора биурета, что соответствует 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14 мг биурета. В каждую колбу приливают по 15 см³ смешанного раствора и по 10 см³ 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 ± 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 см³, растворяют в воде, перемешивают, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. 10 см³ полученного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 15 см³ смешанного раствора, 10 см³ 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 ± 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 - ±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 см³ 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/дм³, израсходованный на титрование, см³;

C – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³;

V_1 – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³, израсходованный на дотитрование, см³;

K_1 – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,5$ или 1 моль/дм³;

K – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,1$ моль/дм³;

C_1 – номинальная молярная концентрация раствора гидроксида натрия $C(\text{NaOH})=0,5$ или $0,1$ моль/дм³;

14 – молярная масса эквивалента азота, г/моль;

m – масса навески удобрения, г;

ρ – плотность жидких удобрений при 20 °C (определяется в стандартах на жидкие удобрения), г/см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допустимое 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:

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000} \cdot 100,$$

где:

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

m – масса навески карбамида, г;

V – объем раствора анализируемой пробы, взятый для фотометрирования, см³.

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 допустимое 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

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

где:

V – объем раствора соляной кислоты молярной концентрации $C(\text{HCl})= 0,1$ моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

K – поправочный коэффициент раствора соляной кислоты молярной концентрации $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, определяемый по ГОСТ 25794.1;

0,0017 – масса аммиака, соответствующая 1 см³ раствора соляной кислоты молярной концентрации точно $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, 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. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 1. Учебное пособие / , и др./ Под ред. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.
2. 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 очной/заочной форм обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2024

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Технология связанного азота». Указания предназначены для студентов очной/заочной форм 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

К.С. Сылко, старший преподаватель.

Содержание

Практическое занятие 1. Производство аммиака.

Расчет материального баланса трубчатой печи для конверсии природного газа

Практическое занятие 2. Производство аммиака.

Расчет материального баланса стадии синтеза аммиака.

Практическое занятие 3. Производство аммиака. Расчет необходимого объема катализатора стадии синтеза аммиака

Практическое занятие 4. Производство азотной кислоты. Материальный баланс процесса.

Практическое занятие 5. Производство азотной кислоты. Тепловой баланс процесса.

Практическое занятие 6. Производство аммиачной селитры. Материальный баланс процесса.

Практическое занятие 7. Производство аммиачной селитры.

Тепловой баланс процесса.

Практическое занятие 8. Производство карбамида.

Материальный баланс процесса

Практическое занятие 9. Производство карбамида.

Тепловой баланс процесса.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА.
 РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ ДЛЯ
 КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Цель: приобретение основ составления материального баланса процесса.

Организационная форма занятия – традиционная.

Задача 1

Объем природного газа поступающего в трубчатую печь – 41540 нм³/час. Соотношение П:Г (пар:газ), на входе в трубчатую печь, составляет 3,5:1. Природный газ, поступающий на конверсию, имеет состав (%об.): CH₄ – 90,0; C₂H₆ – 7,3; C₃H₈ – 0,7; C₄H₁₀ – 1,0; C₅H₁₂ – 0,3; N₂ – 0,7. Степень конверсии по метану составляет 0,85. Отношение объемов CO:CO₂ 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 ³ /ч	кг/ч	%об	нм ³ /ч	кг/ч	% об
CH ₄	37386	26704,3	90,0	37386	26704,3	20,0
C ₂ H ₆	3032,4	4061,3	7,30	3032,4	4061,3	1,60
C ₃ H ₈	290,8	571,2	0,70	290,8	571,2	0,16
C ₄ H ₁₀	415,4	1075,6	1,0	415,4	1075,6	0,22
C ₅ H ₁₂	124,6	400,5	0,30	124,6	400,5	0,07
N ₂	290,8	363,5	0,70	290,8	363,5	0,15
H ₂ 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 $825 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 $\text{CO}_2:\text{CO}$ в конвертированном газе составит: $(V_{\text{CO}_2} / V_{\text{CO}}) = 0,95$

4) Составляем балансовые уравнения:

по углероду

$$37386 + 2 \cdot 3032,4 + 3 \cdot 290,8 + 4 \cdot 415,4 + 5 \cdot 124,6 = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} + 5607,9$$

$$41000,3 = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}}$$

по водороду

$$145390 + 2 \cdot 37386 + 3 \cdot 3032,4 + 4 \cdot 290,8 + 5 \cdot 415,4 + 6 \cdot 124,6 = V_{\text{H}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot 5607,9$$

$$222031,2 = V_{\text{H}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}$$

по кислороду

$$0,5 \cdot 145390 = V_{\text{CO}_2} + 0,5V_{\text{CO}} + 0,5V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$72695 = V_{\text{CO}_2} + 0,5V_{\text{CO}} + 0,5V_{\text{H}_2\text{O}}$$

В результате расчета системы уравнений получаем:

$$V_{\text{CO}} = 21025,8 \text{ нм}^3/\text{ч}; V_{\text{CO}_2} = 19974,5 \text{ нм}^3/\text{ч}; V_{\text{H}_2\text{O}} = 84415,2 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{H}_2} = 137616,0 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

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 ³ /ч	кг/ч	%об.	нм ³ /ч	кг/ч	% об.
CO ₂	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 ₄	5607,9	4005,6	3,0	5607,9	4005,6	2,1
H ₂	137616,0	67833,6	74,6	137616,0	12287,1	51,2
N ₂	290,8	363,5	0,2	290,8	363,5	0,1
H ₂ O	–	–	–	84415,2	67833,6	31,4
Итого:	184515,0	82174,1	100	268930,2	150007,7	100

Задача 2

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

Данные для расчета:

Производительность конвертора,40000нм³/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· 10⁵

Объем водяного пара на конверсию.....3000

Объемное соотношение CO₂:CO:H₂O в конвертированном газе...1:2,3:3,16

Задача 3

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

Данные для расчета:

Производительность конвертора,45000м³/ч

Состав природного газа, % (об.):

CH₄.....98

C₂H₆.....0,5

C₃H₈.....1,3

N₂.....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 CO₂:CO в конвертированном газе соответствует равновесию реакции конверсии оксида углерода водяным паром.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА СТАДИИ СИНТЕЗА АММИАКА

Цель: приобретение основ составления материального баланса процесса.
Организационная форма занятия – традиционная.

Задача 1

Синтез аммиака ведут при условиях: температура 500°C, и давлении $300 \cdot 10^5$ Па, объемная скорость 20000 ч⁻¹. 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:

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

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

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

2,317;

$$\sqrt{K}_p = 207,4$$

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

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \sqrt{K}_p}{P} \cdot C_{\text{NH}_3} + 10^4 = C_{\text{NH}_3}^2 - 200 C_{\text{NH}_3} -$$

$$- \frac{308 \cdot 207,4}{300} \cdot C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0$$

$$C_{\text{NH}_3} = 25,9\%(\text{об.})$$

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

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

где: A_0 – содержание аммиака на чистой АВС;

γ – эмпирический коэффициент, зависящий от объемных скоростей и температуры (0,24)

\check{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:

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

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

Задача 2

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

Данные для расчета:

Производительность колонны синтеза	60т/ч
Объемная скорость газа.....	18000ч ⁻¹
Средняя температура синтеза.....	500 °С
Суммарная концентрация инертнов в газе в КС.....	12% (об.)
Температура вторичной конденсации.....	(– 5 °С)
Общее давление синтеза.....	300·10 ⁵ Па

Задача 3

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

Данные для расчета:

Состав свежей АВС, % (об.):

N ₂	25
H ₂	74
Ar.....	0,4
CH ₄	0,6
Объем продувочных газов, м ³ /т.....	230

Содержание в продувочных газах, % (об.):

NH ₃	8
H ₂	63
N ₂	21

Объем газов, растворенных в жидком аммиака, м³/т:

H ₂	18
N ₂	6

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА. РАСЧЕТ НЕОБХОДИМОГО ОБЪЕМА КАТАЛИЗАТОРА СТАДИИ СИНТЕЗА АММИАКА

Цель: приобретение навыков расчета необходимого объема катализатора стадии синтеза аммиака.

Организационная форма занятия – традиционная.

Задача 1

Найти необходимый объем катализатора для обеспечения производительности колонны синтеза 63 т/ч аммиака. Содержание аммиака в поступающем в колонну газе 2,5% (об.). Синтез аммиака ведут при условиях: температура 500°C, и давлении $300 \cdot 10^5$ Па, объемная скорость 20000 ч⁻¹.

Решение

1) Содержание аммиака в газе на выходе из колонны определяем по формуле Волкова:

$$A = A^{\circ} U^{-0,278}$$

где:

A° – коэффициент, зависящий от давления и температуры;

U – объемная скорость.

$$A = 302 \cdot 20000^{-0,278}$$

$$lqA = 1,28$$

$$A = 19,05\%(\text{об.})$$

2) По формуле выход несколько завышен, поэтому вводим поправку 0,75 – 0,85:

$$19,05 \cdot 0,83 = 15,81\% (\text{об.})$$

3) Образовалось аммиака в колонне синтеза:

$$a = \frac{15,81 - 2,5}{100 + 2,5} \cdot 100 = 13,0\% (\text{об.})$$

4) Степень сокращения объема газовой смеси за счет протекания реакции синтеза:

$$\sigma = \frac{100+2,5}{100+15,81} = 0,89$$

5) Производительность колонны синтеза, отнесенная к 1 м³ катализатора:

$$q = 0,771 \cdot U \cdot a \cdot \sigma$$

где:

0,771 – плотность газообразного аммиака, кг/м³;

U – объемная скорость газовой смеси, ч⁻¹;

a – образование аммиака в колонне синтеза, в долях единицы;

σ – степень сокращения объема газовой смеси.

$$q = 0,771 \cdot 20000 \cdot 0,13 \cdot 0,89 = 1784,1 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$$

6) Необходимый объем катализатора составит:

$$V = (63 \cdot 1000) / 1784,1 = 35,3 \text{ м}^3$$

Задача 2

Определить, насколько увеличится производительность 1 м³ катализатора, если концентрацию инертных газов (Ar, CH₄) в цикле синтеза аммиака снизить с 15% до 2%.

Данные для расчета:

Давление в колонне, Па.....	300 · 10 ⁵
Температура синтеза, °С.....	500
Температура вторичной конденсации, °С.....	(-4)
Объемная скорость газа, м ³ /(ч·м ³ катализатора).....	20000

Задача 3

Определить, насколько увеличится производительность 1 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, $^{\circ}\text{C}$500
Температура вторичной конденсации, $^{\circ}\text{C}$ (-2)
Содержание инертных в газовой смеси в колонне синтеза, % (об.).....5

Задача 4

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 ч^{-1}

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Цель: приобретение основ составления материального баланса процесса

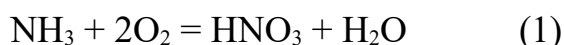
Организационная форма занятия – традиционная

Задача 1

Составить материальный баланс стадии контактного окисления аммиака в производстве неконцентрированной азотной кислоты. Производительность установки по моногидрату 14,0 т/ч. Степень конверсии 93%, степень абсорбции 99%. Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси – 11,5% (об.).

Решение

1) Вычисляем количество аммиака, необходимое для производства 14,0 т/час моногидрата азотной кислоты. Из балансового уравнения производства азотной кислоты:



следует, что 1 кмоль HNO_3 образуется из 1 кмоль NH_3 .

2) Масса аммиака, необходимая для производства 14000 кг азотной кислоты составит:

$$M(\text{ам.}) = \frac{17 \cdot 14000}{63 \cdot K_1 \cdot K_2} = \frac{17 \cdot 14000}{63 \cdot 0,93 \cdot 0,99} = 4103,2 \text{ кг/ч}$$

где:

17 – мольная масса аммиака;

63 – мольная масса азотной кислоты;

$K_1 = 93\%$ – степень конверсии аммиака;

$K_2 = 99,0\%$ – степень абсорбции оксидов азота.

3) Объем (при н. у.) этой массы аммиака составит:

$$V(\text{ам.}) = \frac{4103,2 \cdot 22,4}{17} = 5406,6 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

где:

22,4 – мольный объем газа.

4) Вычисляем объем воздуха, необходимый для производства 14,0 т/ч моногидрата азотной кислоты:

$$V(\text{воз}) = V(\text{ам}) \frac{100 - 11,5}{11,5} = 41607,1 \text{ м}^3/\text{ч воздуха}$$

где:

11,5% (об.) – концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси.

5) Объем поступающих с воздухом, м³:

$$\text{Водяных паров: } V(\text{в. пар.}) = 41607,1 \cdot \frac{31,82}{760} = 1742,0 \text{ м}^3/\text{ч};$$

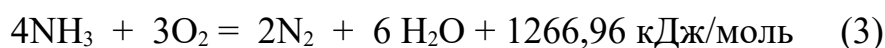
$$\text{Сухого воздуха: } V(\text{с.в.}) = 41607,1 - 1742,0 = 39865,0 \text{ м}^3/\text{ч}$$

где:

31,82 мм рт. ст. – давление насыщенного водяного пара при 0 °С;

760 мм рт. ст. – атмосферное давление.

6) Процесс окисления аммиака рассчитываем по следующим уравнениям:



7) Принимая процентное содержание кислорода и азота в воздухе равными 21% и 79% (об), вычисляем поступающие с воздухом в контактный аппарат объемы этих газов:

$$V_{\text{кис}} = 0,21 \cdot V(\text{с.в.}) = 0,21 \cdot 39865,0 = 8371,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{аз}} = 0,79 \cdot V(\text{с.в.}) = 0,79 \cdot 39865,0 = 31493,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

8) Вычисляем объемы образующихся газов по реакции (2):

Оксида азота:

$$V_{\text{NO}} = K_1 \cdot V(\text{ам}) = 0,93 \cdot 5406,6 = 5028,1 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Паров воды:

$$V(\text{в. пар.2}) = \frac{6}{4} \cdot K_1 \cdot V(\text{ам}) = \frac{6}{4} \cdot 0,93 \cdot 5406,6 = 7542,2 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Расходуемого при протекании этой реакции кислорода:

$$V_{\text{кис2}} = \frac{5}{4} \cdot 0,93 \cdot V(\text{ам}) = \frac{5}{4} \cdot 0,93 \cdot 5406,6 = 6285,2 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

9) Вычисляем объемы образующихся газов по реакции (3):

$$V_{\text{аз3}} = \frac{1}{2} (1 - K_1) \cdot V(\text{ам}) = \frac{1}{2} (1 - 0,93) \cdot 5406,6 = 189,2 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Паров воды

$$V(\text{в. пар.3}) = \frac{6}{4} \cdot (1 - K_1) \cdot V(\text{ам}) = \frac{6}{4} \cdot (1 - 0,93) \cdot 5406,6 = 567,7 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Расходуется при протекании этой реакции кислорода:

$$V_{\text{кис3}} = \frac{3}{4} \cdot (1 - K_1) \cdot V(\text{ам}) = \frac{3}{4} \cdot (1 - 0,93) \cdot 5406,6 = 283,9 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

10) Вычисляем находящиеся в газе после окисления аммиака объемы:

Кислорода:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{кис}} - (V_{\text{кис}_2} + V_{\text{кис}_3}) = 8371,7 - (6285,2 + 283,9) = 1802,6 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Азота:

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{аз}} + V_{\text{аз3}} = 31493,4 + 189,2 = 31682,6 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Паров воды:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V(\text{в. пар.}) + V(\text{в. пар.2}) + V(\text{в. пар.3}) = 1742,0 + 7542,2 + 567,7 = 9851,9 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Таблица 4.1 – Материальный баланс процесса

Вход газа в реактор				Выход газа из реактора			
Состав газа							
	кг/ч	нм ³ /ч	% об		кг/ч	нм ³ /ч	% об.
NH ₃	4103,2	5406,6	11,5	O ₂	2575,1	1802,6	3,7
O ₂	11959,6	8371,7	17,8	N ₂	39603,2	31682,6	65,5

N ₂	39366,8	31493,	67,0	NO	6734,1	5028,1	10,4
H ₂ O	1399,8	1742,0	3,7	H ₂ O	7916,7	9851,9	20,4
Итого	56829,4	47013,	100	Итого	56829,1	48365,2	100

Задача 2.

Рассчитать материальный баланс стадии контактного окисления аммиака в производстве разбавленной азотной кислоты и определить температуру поступающей в контактный аппарат аммиачно-воздушной смеси, при которой процесс окисления протекал бы автотермично при температуре контактирования. Расчет вести на часовую производительность.

Данные для расчета:

Производительность по моногидрату HNO ₃ , т/ч	14,5
Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, % об.	10,5
Давление в системе, Па	$7,3 \cdot 10^5$
Температура контактирования	900
Выход по конверсии аммиака η_k , %	95
Выход по абсорбции η_a , %	99
Потери тепла от прихода, %	6

Примечание. Содержанием паров воды в аммиачно-воздушной смеси пренебречь.

Задача 3.

Определить время, необходимое для окисления оксида азота (II) кислородом до 80% при температуре 323 К и давлении 0,716 МПа, если исходный газ содержит 7% оксида азота (II) и 6% кислорода.

Задача 4.

Нитрозный газ в количестве 1000 м³ состава, % (об.): оксида азота (II) – 7,5; кислорода – 5%, азота – 81,5 окисляется на 40%. Определить состав газа после окисления.

Задача 5.

Рассчитать диаметр контактного аппарата для окисления аммиака кислородом воздуха производства неконцентрированной азотной кислоты под давлением 0,716 МПа, производительностью 14,7 т/ч азотной кислоты. Степень окисления аммиака составляет 0,996, а степень абсорбции оксидов азота 0,99. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, поступающей на окисление, составляет 11% (об.). Катализатор представляет собой сетки из проволоки платинородиевого сплава диаметром 0,009 см с числом отверстий 1024 на 1 см². Температура окисления 1173 К.

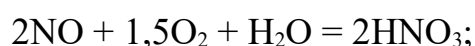
Задача 6

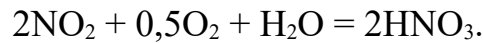
Рассчитать материальный баланс абсорбционной колонны в производстве разбавленной азотной кислоты и на его основе определить количество моногидрата HNO₃, образующегося в час в абсорбционной колонне, и количество парового конденсата, подаваемого на орошение.

Данные для расчета:

Объем поступающего нитрозного газа, м ³ /ч	51500
Состав поступающего нитрозного газа, об. %:	
NO	0,9
NO ₂	4,8
O ₂	4,7
N ₂	88,7
H ₂ O	0,9
Степень абсорбции, %	99
Концентрация продукционной азотной кислоты, %	56
Давление в абсорбционной колонне, Па	7,3·10 ⁵
Температура орошающего конденсата, °С	20

Примечание. В расчете использовать реакции:





Задача 7.

Определить степень поглощения оксидов азота, степени превращения их в азотную кислоту и состав газа при равновесии. Для поглощения используют нитрозный газ, содержащий 1,5% оксида азота (II), 5% оксида азота (IV) и 1,5% диоксида азота (димер). Условно принять, что окисление нитрозного газа кислородом не происходит.

Задача 8.

Определить максимальную концентрацию азотной кислоты, которая могла бы быть получена из нитрозного газа, если бы вся вода, образованная при окислении аммиака была бы использована на получение азотной кислоты. Степень окисления аммиака принять равной 98%, а степень насыщения воздуха парами воды при температуре 293 К 100%.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Цель: приобретение основ составления теплового баланса процесса

Организационная форма занятия – традиционная

Задача 1

На основании результатов расчета предыдущей задачи, рассчитать температуру аммиачно-воздушной смеси, подаваемой на контактное окисление, для обеспечения автотермичности процесса окисления аммиака.

Решение

1) Рассчитаем среднюю теплоемкость аммиачно-воздушной смеси.

Уравнение зависимости теплоемкости от температуры:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2.$$

Средняя теплоемкость аммиачно-воздушной смеси равна:

$$C_{ср} = 0,01 (38,5 \cdot 11,5 + 28,7 \cdot 84,8 + 32,6 \cdot 3,7) = 29,8 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

Где:

38,5; 28,7; 32,6 – теплоемкости аммиака, сухого воздуха и паров воды, кДж/(кмоль·К).

$$Q_1 = C_{ср} \frac{V_{см}}{22,4} t_x$$

2) Вычисляем теплоты, выделяемые при протекании реакций, приведенных в задаче 6.

$$Q_2 = \frac{905800}{4} \cdot \frac{5028,1}{22,4} + \frac{1266960}{2} \cdot \frac{189,2}{22,4} = 56181592 \text{ кДж}$$

где:

905800 – тепловой эффект реакции (2) в кДж/кмоль;

1266960 – тепловой эффект реакции (3) в кДж/кмоль.

3) Вычисляем среднюю теплоемкость нитрозного газа:

Уравнение зависимости теплоемкости от температуры:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2.$$

$$C_{срн.г.} = 0,01(31,68 \cdot 10,4 + 32,3 \cdot 3,7 + 30,8 \cdot 65,5 + 37,4 \cdot 20,4) = 32,29 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

4) Рассчитаем теплоту, уносимую нитрозными газами.

$$Q_3 = C_{ср} \cdot \frac{V_{н.г.}}{22,4} \cdot t_r = 32,29 \cdot \frac{48365,2}{22,4} \cdot 900 = 62747369,5 \text{ кДж.}$$

5) Определяем теплотопотери в окружающую среду:

$$Q_{пот} = 0,04(Q_1 + Q_2) = 0,04(C_{ср} \cdot \frac{V_{см}}{22,4} \cdot t_x + 56181592)$$

6) Приравняв приход теплоты к расходу, составляем уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_{пот}$$

Подставляем найденные значения теплот, решаем относительно t_x

$$t_x = \frac{22,4 \cdot Q_3}{C_{ср} \cdot V_{см} \cdot (1 - 0,04)} - Q_2 = 200^\circ\text{C}$$

$$t_x = \frac{22,4 \cdot 62747369,5}{29,8 \cdot 47013,7 \cdot (1 - 0,04)} - 56181592 = 200^\circ\text{C}$$

Для обеспечения автотермичности процесса окисления аммиака температура нагрева аммиачно-воздушной составляет 200°C

Задача 2

С учетом теплоты уносимой нитрозными газами из контактного аппарата (задача 1), определить производительность котлов-утилизаторов нитрозных газов.

Решение

1) Производительность котла:

$$q = \Delta Q/i$$

где:

q – количество пара получаемое в котле-утилизаторе, кДж;

ΔQ – количество теплоты, передаваемое от газа пару в котле, кДж;

i – энтальпия получаемого пара, равная 3173,8 кДж/кг.

2) Количество теплоты, передаваемое от нитрозного газа, определяем по формуле:

$$\Delta Q = 0,95 C_1 \cdot m \cdot t_1 - C_2 \cdot m \cdot t_2 = m (0,95 C_1 \cdot t_1 - C_2 \cdot t_2)$$

где:

m – число кмоль поступающего нитрозного газа;

C_1 – средняя мольная теплоемкость нитрозного газа при температуре 900°C в кДж/моль·К;

t_1 – температура нитрозного газа на входе в котел, равная 900°C;

C_2 – средняя мольная теплоемкость нитрозного газа при температуре 250°C в кДж/моль·К;

t_2 – температура нитрозного газа на выходе из котла, равная 250°C.

3) Число молей нитрозного газа:

$$m = 48365,2 / 22,4 = 2159,2 \text{ кмоль}$$

4) Количество тепла передаваемого в котле:

$$\Delta Q = 2159,2 (0,95 \cdot 32,29 \cdot 900 - 30,21 \cdot 250) = 43303727,6 \text{ кДж.}$$

5) Количество получаемого пара:

$$q = \Delta Q / i = 43303727,6 / 3173,8 = 13644 \text{ кг} = 13,6 \text{ т пара}$$

С параметрами: давлением $P=1,5$ МПа и температурой 250 °С

Задача 3.

Производительность контактного аппарата по азотной кислоте составляет 14700 кг/ч. Определить количество пара с температурой 723 К и давлении 4,0 МПа, которое можно получить при охлаждении в котле-утилизаторе нитрозного газа, выходящего из контактного аппарата от 1073 К до 523 К. Нитрозный газ на 1000 кг азотной кислоты на входе в котел-утилизатор имеет состав, м³: оксид азота (II) – 330, кислород – 106, азот – 1980, вода – 4.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. ПРОИЗВОДСТВО АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Цель: приобретение основ составления материального баланса процесса

Организационная форма занятия – традиционная

Задача 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%

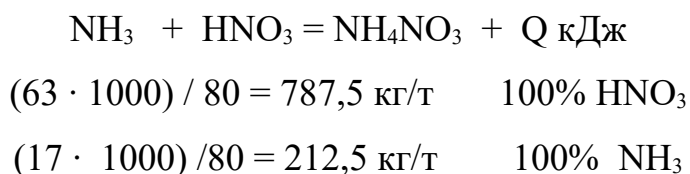
потери аммиака и азотной кислоты..... по 2кг/т

Решение

Часовая производительность установки:

$$1360 / 24 = 56,7 \text{ т/ч}$$

Теоретический расход аммиака и азотной кислоты на 1 т NH_4NO_3 определим из уравнения реакции нейтрализации:



где:

17, 63, 80 – молекулярные массы NH_3 , HNO_3 и NH_4NO_3 .

Расход аммиака и азотной кислоты с учетом потерь составит:

$$\begin{aligned} 212,5 + 2 &= 214,5 \text{ кг/т} \quad \text{аммиака} \\ 787,5 + 2 &= 789,5 \text{ кг/т} \quad \text{азотной кислоты.} \end{aligned}$$

Часовой расход реагентов аммиака и азотной кислоты составит:

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

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

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 6.1 – 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
ИТОГО	92099,2	ИТОГО	92099,1

Задача 2

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

Решение

Съём продукции с 1 м³ реактора ИТН – 4,8 т/ч (из практических данных эксплуатации аппарата ИТН). Одна технологическая нитка имеет 2 аппарата ИТН. Производительность одного ИТН составит:

$$56,7 / 2 = 28,35 \text{ т/ч}$$

Объём нижней части реактора (стакана):

$$(28,35 \cdot 1) / 4,8 = 5,9 \text{ м}^3$$

Высота реактора, по конструктивным соображениям принимается равная 4,4м. Тогда диаметр стакана:

$$D = \sqrt{\frac{5,9}{0,765 \cdot 4,4}} = 1,32 \text{ м}$$

Принимаем диаметр типового аппарата 1,6м [5].

Количество паро-жидкостной эмульсии выходящей из реактора для одного агрегата ИТН:

$$28872,3 / 2 = 14436,2 \text{ кг/ч} \cdot 0,828 = 11953,1 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Для обеспечения оптимального процесса нейтрализации соотношение линейных скоростей подачи аммиака и азотной кислоты равно 12.

В соответствие с этим соотношением рассчитаем диаметры штуцеров ввода аммиака и азотной кислоты. При плотности аммиака 0,759кг/м³, на нейтрализацию поступает объем аммиака:

$$12162,2 / 0,759 = 16024 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

$$\text{на 1 ИТН поступает } 16024 / 2 = 8012 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Приведем объем поступающего аммиака к рабочим условиям:

$$V_t = (V_o \cdot P_o \cdot T_t) / P_t \cdot T_o = (8012 \cdot 1 \cdot 287) / 3 \cdot 273 = 2807,6 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Секундный расход аммиака V_{tc} , в один ИТН: $2807,6 / 3600 = 0,8 \text{ м}^3/\text{с}$

$$V_{tc} = \pi \cdot R^2 \cdot L$$

где:

R – радиус штуцера, м;

L – линейная скорость движения технологической среды в трубе
штуцера – принимаем 26 м/с

$$R = \sqrt{\frac{0,8}{3,14 \cdot 26}} = 0,098\text{м};$$

Расчетный диаметр $0,098 \cdot 2 = 0,196$ м.

Из стандартного ряда принимаем $D_y = 200\text{мм} = 0,2\text{м}$.

Линейная скорость движения кислоты $26 / 12 = 2,2$ м/с

Объем кислоты поступающей в один ИТН:

$$79937 / 2 = 39968,5\text{кг/ч} / 1356 = 29,5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

где: 79937 кг/ч расход 56% -ной кислоты

1356 кг/м³ – плотность кислоты.

Секундный расход кислоты: $29,5 / 3600 = 0,008\text{м}^3/\text{с}$

$$R = \sqrt{\frac{0,008}{3,14 \cdot 2,2}} = 0,034\text{м} = 34\text{мм}$$

Из стандартного ряда принимаем $D_y = 70\text{мм}$.

Задача 3

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 4

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 5

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

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. ПРОИЗВОДСТВО АММИАЧНОЙ
СЕЛИТРЫ.
ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Цель: приобретение основ составления теплового баланса процесса.

Организационная форма занятия – традиционная

Задача 1

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 NH_4NO_3 . Часть его расходуется на растворение аммиачной селитры. Согласно справочным данным, на образование 90%-ного раствора уходит 60 кДж тепла на 1 кг NH_4NO_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/м². 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 NH_4NO_3 определяем по формуле:

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

где:

η – 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/м², 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 NH_4NO_3 .

Таблица 7.1 – 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	$97,7 \cdot 10^6$

Задача 2

Составить тепловой расчет кристаллизации плава аммиачной селитры в грануляционной башне.

Исходные данные:

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

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°C

во втором случае.....50°C

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

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Цель: приобретение основ составления материального баланса процесса

Организационная форма занятия – традиционная

Задача 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, °С200

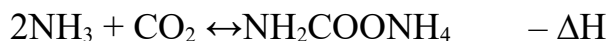
Общие потери карбамида на стадиях, %.....7

Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{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. Расходятся 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_3 , CO_2 , H_2O в углеаммонийных солях (УАС) соответственно α , β , γ . Согласно исходным данным, $\alpha = 40\%$.

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 β находим $\beta = 0,4$

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

Подставляя значения β и γ 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 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:

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

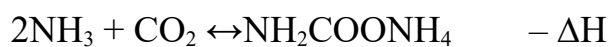
Задача 2

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

давление в колонне синтеза, Па.....	200·10 ⁵
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.
Расходуются 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_4OH , количество которого равно:

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

где:

35 и 18 – мольные массы NH_4OH и H_2O .

На образование 612,5 кг NH_4OH 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 8.1 – Материальный баланс синтеза карбамида

Приход	Расход
аммиак – 1912,5 кг	карбамид – 1050 кг
CO_2 – 1100кг	карбамат аммония – 585,0 кг
–	вода – 315кг
–	избыточный аммиак – 1062,5 кг
–	в виде NH_4OH – 297,5 кг
–	аммиак в газе – 765кг
Всего: 3012,5кг	Всего: 3012,5кг

Задача 3

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, °С	190
мольное отношение NH_3 : CO_2 : H_2O	4,2:1:0,5
степень конверсии карбамата аммония в карбамид,%.....	70
общие потери карбамида на стадиях, %.....	6

Задача 4

Рассчитать практический расход реагентов в производстве карбамида из расчета на 1т :

мольное отношение NH_3 : CO_2 : H_2O	4,5:1:0,5
степень превращения CO_2 , %.....	65
общие потери карбамида,	5

Задача 5

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, °С	200
Общие потери карбамида на стадиях, %.....	6
Мольное отношение NH_3 : CO_2 : H_2O	3,5:1: 0,5
Степень конверсии карбамата аммония в карбамид,%.....	66

Задача 6

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

Задача 7

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

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Цель: приобретение основ составления теплового баланса процесса.

Организационная форма занятия – традиционная

Задача 1

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

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 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 NH_4OH :

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

где:

10626 – тепловой эффект образования NH_4OH , кДж/кмоль.

Суммарный приход теплоты:

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

Задача 2

Из условий задач 1,2 практического занятия 8 составить тепловой баланс колонны синтеза карбамида.

Задача 3

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.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 1. Учебное пособие / , и др./ Под ред. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.
2. 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