

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Абсорбция окислов азота в производстве неконцентрированной азотной кислоты на базе агрегата УКЛ - 7 - 76 на ПАО «КуйбышевАзот»»

Студент

А.Э.Колесников

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., И.С.Один

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 52 стр., 2 рисунок, 26 таблицы, использовано 20 источников.

АБСОРБЦИЯ ОКСИДОВ АЗОТА, НЕКОНЦЕНТРИРОВАННАЯ АЗОТНАЯ КИСЛОТА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА.

Объектом исследования является агрегат УКЛ-7-76 ПАО «КуйбышевАзот».

Цель работы - модернизация агрегата УКЛ-7-76 ПАО «КуйбышевАзот»

В приложении представлена схема абсорбционной колонны, схема хранения и выдачи продукционной азотной кислоты.

Пояснительная записка содержит три раздела:

В первом разделе разобраны физико-химические основы процесса абсорбции оксидов азота

В технологической части проведен анализ существующего агрегата УКЛ-7-76 на ПАО «КуйбышевАзот». Предложен способ модернизации существующей схемы.

В расчетной части материального и теплового баланса агрегата УКЛ-7-76 стадии абсорбции оксидов азота при оптимальных параметрах работы.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 10. и представлена на электронном носителе.

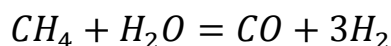
Содержание

Введение.....	4
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Физико-химические основы процесса абсорбции оксидов азота	6
1.2 Выводы по разделу.....	8
2 Технологическая часть.....	9
2.1 Описание технологической схемы абсорбции.....	9
2.2 Хранение и выдача продукционной кислоты.....	13
2.3 Аналитический контроль.....	13
2.4 Выбор способа модернизации.....	16
2.5 Выводы по разделу.....	19
3 Расчетная часть.....	20
3.1 Материальный баланс существующей установки.....	20
3.2 Тепловой баланс существующей установки.....	28
3.3 Материальный баланс проектируемой установки.....	35
3.4 Тепловой баланс проектируемой установки.....	43
3.5 Выводы по разделу.....	49
Заключение.....	50
Список используемых источников.....	51

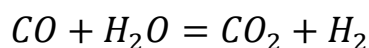
Введение

В настоящее время азотная кислота является исходным сырьем для производства большинства азотокислотных солей, используемых в качестве удобрений. Главными потребителями является сельское хозяйство, а также промышленные предприятия по производству взрывчатых веществ и красителей.

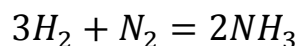
Связанный азот получают в виде аммиака паровой конверсией метана на никелевых катализаторах:



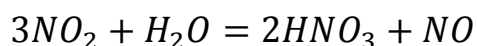
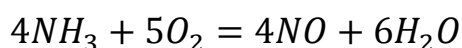
С последующей паровой конверсией CO на железохромовых катализаторах:



Получение NH_3 путем взаимодействия H_2 и N_2 :



Неконцентрированная азотная кислота получается путем окисления аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе с последующей абсорбцией нитрозного газа:



Азотную кислоту используют для производства простых и комплексных минеральных удобрений.

Целью выпускной квалификационной работы является модернизация процесса абсорбции оксидов азота в производстве неконцентрированной азотной кислоты.

В связи с поставленной целью в работе следует решить следующие задачи:

- изучить теоретические основы абсорбции оксидов азота;
- изучить процесс абсорбции оксида азота в производстве неконцентрированной HNO_3 на ПАО «КуйбышевАзот»;

- ознакомиться с технологической схемой и аналитическим контролем осуществляемом на стадии абсорбции оксидов азота;
- предоставить вариант модернизации процесса абсорбции оксидов азота в производстве неконцентрированной HNO_3 ;
- рассчитать материальный и тепловой баланс существующего агрегата, выполнить расчеты материального и теплового баланса после модернизации процесса абсорбции оксидов азота;
- предоставить выводы основываясь на теоретических и практических данных;

1 Теоретическая часть

1.1 Физико-химические основы процесса абсорбции оксидов азота

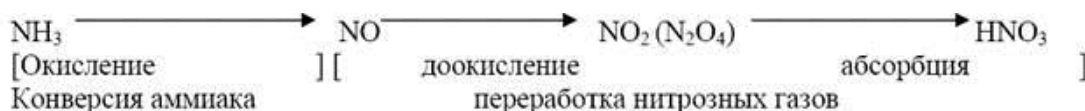
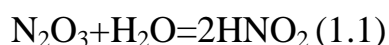


Рисунок 1 – Общая схема получения неконцентрированной HNO₃

Неконцентрированную азотную кислоту получают переработкой оксидов азота путем поглощения их из газовой фазы водой или водным раствором азотной кислоты [1]:



Растворение двуокиси, четырехокиси и трехокиси азота связано с процессом поглощения оксидов азота водой или конденсатом водяного пара и образованием азотной и азотистой кислоты. Так, как азотистая кислота является малоустойчивым соединением, то в растворах азотной кислоты разлагается [2]:



При протекании следующих процессов становится возможным получить азотную кислоту [2,3]:

1. Переход оксидов азота из газовой фазы в жидкую через границу фаз (газ - жидкость);
2. Контактное образование оксидов азота с конденсатом водяного пара и образование: HNO₃ и HNO₂;
3. Из-за мало устойчивости HNO₂ происходит ее разложение и возвращение оксидов азота в газовую фазу;

Определяющим по скорости поглощения оксидов азота процессом - является диффузия их через газовую пленку. Данному процессу препятствует туман из кислоты при контакте паров воды и двуокиси азота, который создает дополнительное сопротивление при поглощении оксидов азота [4].

Факторы, влияющие на процесс абсорбции [5]:

1. Температура;
2. Давление;
3. Степень окисленности оксидов азота;
4. Концентрация оксидов азота и кислоты, образующаяся в результате абсорбции;
5. Скорость нитрозного газа, поступающего на абсорбцию;
6. Конструктивное оформление оборудования;
7. Соотношение поверхности контакта фаз и реакционного объема;

С повышением температуры скорость абсорбции уменьшается, это можно объяснить тем, что движущая сила процесса уменьшается при увеличении давления оксидов азота над HNO_3 . Что бы абсорбция была полнее ее ведут при пониженных температурах, в этом случае на тарелки абсорбционной колонны устанавливают охлаждающие змеевики [6].

Давление влияет на процесс абсорбции на много значительнее, особенно при высоких значениях окисления NO_x [7]. Данные влияния давления на процесс абсорбции NO показан в таблице №1:

Таблица №1 Влияние давления на степень поглощения оксидов азота

Давление, МПа	Степень поглощения, %			Давление, МПа	Степень поглощения, %		
	47%	55%	70%		47%	55%	70%
0,1013	37,5	0	0	1,57	83,4	58,8	4,9
0,343	64,2	31,5	0	1,96	85,4	64,0	8,3
0,785	76,2	49,2	0	3,92	89,7	72,5	20,5

Чем выше концентрация кислоты, используемая для поглощения, тем ниже степень поглощения [8]:

1. До концентрации 45 % масс. — это влияние незначительно;
2. От 46 до 49 % масс. повышение концентрации на 1% снижает степень поглощения на 0,3%;
3. От 50 % - процесс резко замедляется;
4. Более 56 % - поглощение NO будет приводить к их частичному растворению;

Поэтому в производстве, HNO_3 после абсорбционной колонны направляется в отдувочную колонну. В отдувочной колонне продукционная кислота отдувается горячим воздухом от растворенных в кислоте NO_x [9].

Эффективность абсорбции NO в HNO_3 так же зависит от времени контакта газовой и жидкой фазы, аппаратного оформления, гидродинамических условий в абсорбционной колонне. Значительное влияние на процесс оказывает: высота перелива между ситчатыми тарелками в колонне, диаметр отверстий (на существующей установке диаметр отверстий равен 2,2 мм, шаг между отверстиями 10 мм), и площадь сечения тарелки [10].

1.2 Выводы по разделу

Таки образом в теоретической части выпускной квалификационной работы рассмотрены физико-химические основы процесса абсорбции оксидов азота и условия влияющие на процесс абсорбции. Показано, что основными факторами влияющими на рассматриваемый процесс являются: температура, давление, концентрация и степень окисления окислов азота, скорость подачи исходного нитрозного газа и конструктивные особенности применяемого оборудования.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы процесса абсорбции

Технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты на базе агрегата УКЛ-7-76 на ПАО «КуйбышевАзот» представлена на рис. 2.1.

Охлаждение нитрозного газа до температуры не более 170 °С осуществляется в титановых теплообменниках поз. Т-202, Т-202А. Так же предусмотрена подача добавочного воздуха в титановые теплообменники. Далее нитрозный газ поступает в 2 последовательных холодильника-конденсатора поз. Т-203 А, Б. где происходит предварительное охлаждение нитрозного газа перед поступлением в абсорбционную колонну оборотной водой до 50-60 °С. На охлаждение холодильников-конденсаторов подается обратная вода после змеевиков абсорбционной колонны с температурой 31-32°С.

Охлажденные нитрозные газы после выделения влаги в холодильниках-конденсаторах направляются под нижнюю тарелку абсорбционной колонны поз. К-201, где в противоточном взаимодействии с поступающим на верхнюю тарелку конденсатом происходит образование неконцентрированной азотной кислоты (57 %). В абсорбционную колонну, в зависимости от концентрации на тарелках колонны (5, 6, 8 или 10 %) подается кислота с массовой долей 43-52 % после холодильников-конденсаторов поз. Т-203 А, Б.

После холодильников-конденсаторов поз. Т-203 А, Б обратная вода направляется в оборотный цикл с температурой не более 35 °С

Абсорбционная колонна — это аппарат с 47 ситчатыми тарелка на которые уложены охлаждающие змеевики.

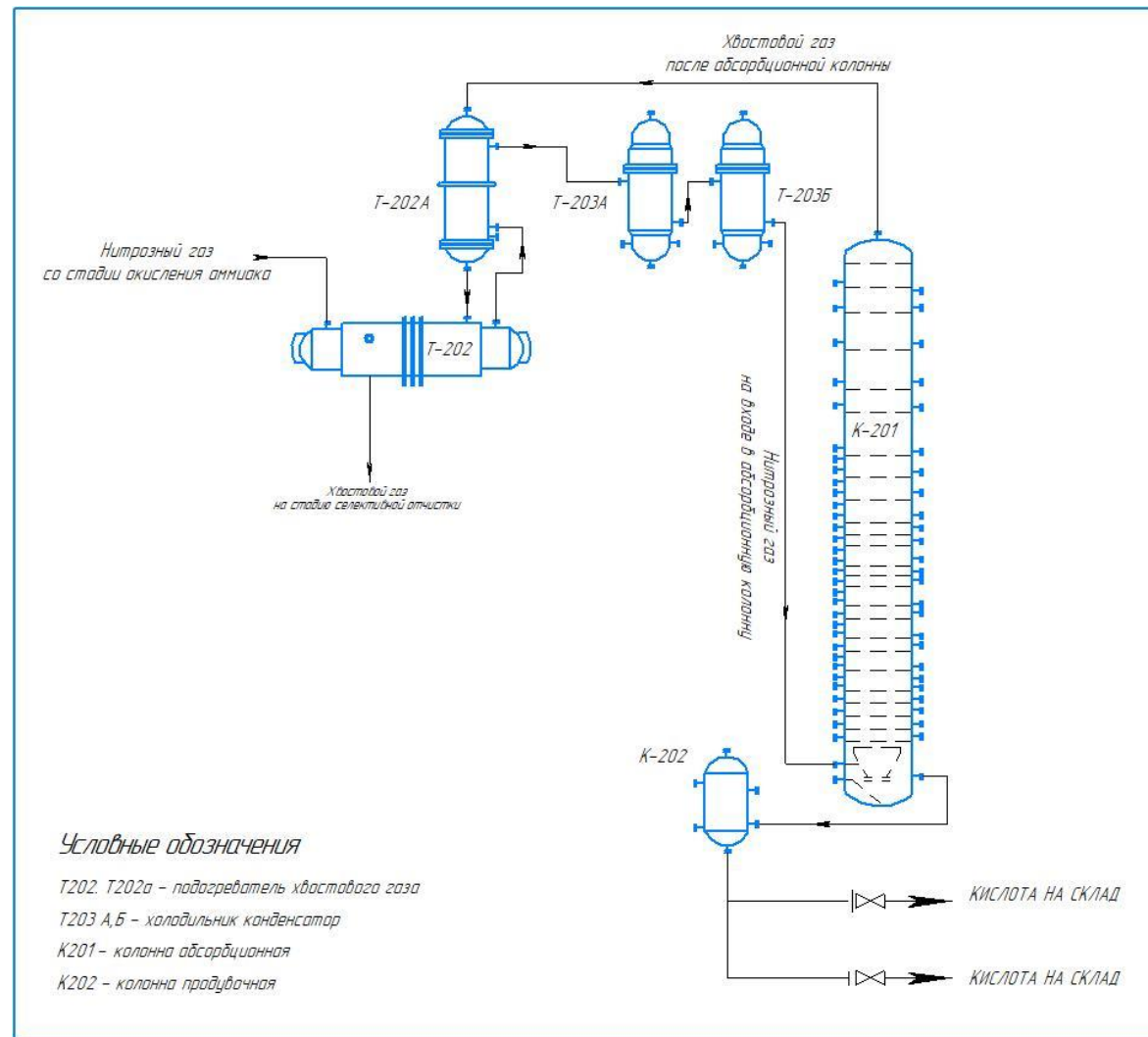


Рисунок 2 – Технологическая схема стадии абсорбции оксидов азота в производстве неконцентрированной HNO_3 на базе агрегата УКЛ-7-76 ПАО «КуйбышевАзот»

Степень абсорбции оксидов азота в абсорбционной колонне должна быть не менее 99%.

В змеевики, уложенные на тарелках колонны, подаётся обратная вода для отвода реакционного тепла двумя потоками:

1. Давление не менее 0,45 МПа (4,5 кгс/см²);
2. Давлением не менее 0,50 МПа (5,0 кгс/см²) (для верхних тарелок);

Охлаждающая вода после абсорбционной колонны направляется в кожухотрубные холодильники-конденсаторы. Благодаря пенному режиму на тарелках абсорбционной колонны обеспечивается хороший теплообмен.

Нитрозные газы направляются в куб колонны и проходят снизу вверх все тарелки. Конденсат водяного пара поступает на тарелку № 46 с температурой не более 35 °С. При этом 47-я тарелка является резервной и служит дополнительным отбойником для снижения каплеуноса при повышенной нагрузке.

В кубе колонны процессы окисления и кислотообразования максимальны и уменьшаются с прохождением нитрозного газа по колонне снизу - вверх. Поэтому нижние тарелки колонны снабжены многорядными змеевиками, с 15 по 28 тарелки – 2-х рядными.

HNO_3 перетекает с верхней тарелки на нижнюю через переливные перегородки, двигаясь на встречу потоку нитрозного газа. Концентрация кислоты возрастает до 56 - 57 %, а содержание оксидов азота в нитрозном газе уменьшается до 0,11%

Процесс абсорбции протекает в пенном режиме. Ионы хлора, присутствующие в конденсате водяного пара, подаваемого на орошение, взаимодействуют с HNO_3 и образуют хлористый водород, хлор, хлористый нитрозил. Эти агрессивные вещества достигают максимального содержания в 25-30 % кислоте. Такая смесь вызывает интенсивную коррозию абсорбционной колонны. Поэтому требования к конденсату, используемому на орошение колонны, предусматривают минимизацию содержания хлор-ионов

С целью удаления хлоридов предусмотрен частичный отвод кислоты с 13-й по 18-ю тарелки на склад в Е-502/1,2.

С нижней части колонны HNO_3 направляется в продувочную колонну поз. К-202. В продувочной колонне, горячим воздухом, происходит отдувка производственной кислоты от растворенных в ней оксидов азота.

Продувочная колонна представляет собой вертикальный аппарат с ситчатыми тарелками. Горячий воздух после нагнетателя вводится в продувочную колонну под нижнюю тарелку, кислота подается противотоком – на верхнюю.

Отдутая азотная кислота (с массовой долей н/м 57 %) из продувочной колонны поз. К -202 направляется на склад азотной кислоты.

Из продувочной колонны - добавочный воздух и отдувочные газы направляются в трубопровод нитрозного газа и подаются под 6-ю тарелку абсорбционной колонным поз. К - 201.

Таблица 2 Содержание NO_x и O_2 в хвостовом газе

NO_x	O_2
Не более 0,11 %	1,7 - 3,5 %

Хвостовой газ из абсорбционной колонны поз. К-201 с температурой не более 35 °С проходит отделение от влаги в сепараторе поз. Х-203 и направляется в титановые теплообменники поз. Т-202, где охлаждается нитрозными газами до температуры 115 °С

2.2 Хранение и выдача производционной кислоты

Производционная азотная кислота с массовой долей HNO_3 не менее 57 % из продувочной колонны агрегата производства кислоты поступает на склад азотной кислоты с насосной, в составе двух резервуаров поз. Е-502/2А,Б, вместимостью 700 м^3 каждый. Азотная кислота в хранилище находится под атмосферным давлением и при температуре окружающей среды. В состав склада входят:

- Резервуары вместимостью $V=700 \text{ м}^3$ (номинальный объем $V=700 \text{ м}^3$, геометрический $V=766 \text{ м}^3$) в количестве – 2 ед.

- Насосная для выдачи кислоты потребителям, в которой предусматривается установка центробежных насосов в количестве - 4 ед., из них два рабочих, два резервных.

Основное назначение склада – хранение производционной неконцентрированной азотной кислоты, вырабатываемой в действующем производстве кислоты, и выдача ее заводским потребителям.

2.3 Аналитический контроль

План аналитического контроля процесса абсорбции оксидов азота представлен в табл. 3

В технологической части выпускной квалификационной работы рассмотрена технологическая схема процесса абсорбции на действующем производстве, хранении и выдачи производционной кислоты, аналитический контроль процесса абсорбции.

Таблица 3 – Аналитический контроль процесса абсорбции оксидов азота

Название аналитической точки и место отбора	Параметр, требующий контроля	Норма (единица измерения)
1	2	3
Анализ производственной азотной кислоты из продувочной колонны поз. К 202 на трубопроводе An 1	1 Массовая доля азотной кислоты 2 Массовая доля оксидов азота в пересчете на тетраоксида диазота N ₂ O ₄ 3 Массовая доля остатка после прокаливании	не менее 57,0 % не более 0,07 % не более 0,02 %
Анализ нитрозных газов поступающих в абсорбционную колонну поз. К 201, на трубопроводе An 8	1 Объемная доля O ₂ 2 Массовая доля NO _x	4 – 5% об. 5,5 – 7,5 %
Анализ азотной кислоты на выходе из холодильников-конденсаторов поз. Т 203А,Б на трубопроводе An 9	Массовая доля азотной кислоты	40 – 50 %
Анализ азотной кислоты на тарелках абсорбционной колонны поз. К 201 (5,6,8,10 тарелки), на аппарате через переходник. An10,11,12,13	1 Массовая доля HNO ₃ 2 Массовая концентрация хлоридов	35 – 59 % не более 500 мг/дм ³
Анализ азотной кислоты на тарелках абсорбционной колонны поз. К 201 Отбор осуществляется с 14,17,18,19 тарелки An14,15,16,17	1 Массовая доля HNO ₃ 2 Массовая концентрация хлоридов	24 – 30% не более 500 мг/дм ³
Анализ охлаждающей воды после холодильников-конденсаторов поз. Т203А, Б, на трубопроводе An 20	1 Кислотность 2 Показатель активности водородных ионов	не более 0,02 мг-экв/дм ³ 6,5 – 8,5 рН
Анализ охлаждающей воды после змеевиков абсорбционной колонны поз. К 201, на трубопроводе An 21	1 Кислотность 2 Показатель активности водородных ионов	не более 0,02 мг-экв/дм ³ 6,5 – 8,5 рН
Анализ хвостовых газов на выходе из абсорбционной колонны поз. К 201, на трубопроводе An23	1 Объемная доля оксидов азота 2 Объемная доля O ₂	не более 0,11% об. 1,7 – 3,5% об.
Анализ хвостовых газов после подогревателя I ступени поз. Т 202А, на трубопроводе, An24	Объемная доля NO _x	0,11 - 0,15% об.

Продолжение таблицы 3

1	2	3
Анализ хвостовых газов после подогревателя II ступени поз. Т202 и на входе в реактор поз.Р202, на трубопроводе An25	Объемная доля NO _x	0,11 – 0,15% об.
Анализ очищенных хвостовых газов на выходе из реактора селективной каталитической очистки поз. Р 202 на трубопроводе An28	1 Объемная доля NO _x 2 Объемная доля NH ₃ 3.Объемная доля оксида углерода	не более 0,005 % об. не более 0,009 % об. не более 0,01 % об.
Анализ очищенных хвостовых газов на выходе из экономайзера котла утилизатора поз. Т 206, на трубопроводе. An29	1 Объемная доля NO _x 2 Объемная доля NH ₃ 3Объемная доля оксида углерода	не более 0,005 % об. не более 0,009% об. не более 0,01% об.
Анализ азотной кислоты в дренажном баке, поз Е 401 общецехового отделения стадии 400, на трубопроводе нагнетания An 46	Массовая доля HNO ₃	0 – 57 %
Анализ азотной кислоты в приемке общецехового отделения стадии 400, из приемка и на трубопроводе нагнетания An 47	Массовая доля HNO ₃	0 – 57 %
Анализ кислоты азотной неконцентрированной в резервуарах(хранилищах) поз. Е 502/2 А,Б, на трубопроводе слива кислоты An 1	1 Массовая доля HNO ₃ 2 Массовая доля оксидов азота (в пересчете на N ₂ O ₄) 3 Массовая доля остатка после прокаливании	не менее 57% не более 0,07 % не более 0,004 %
Анализ азотной кислоты, сбрасываемой в дренажный бак поз. Е502 из дренажей трубопроводов, на трубопроводе нагнетания погружного насоса An 2	Массовая доля HNO ₃	0 - 57 %

2.4 Выбор способа модернизации

В технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты на ПАО «КуйбышевАзот» применяется селективная очистка хвостового газа от NO_x газообразным аммиаком [11]. За счет более полной абсорбции NO_x возможно решить несколько проблем: экологическую, энерготехническую и экономическую [12], благодаря уменьшению выхлопа нитрозного газа, а следовательно, уменьшить количество газообразного аммиака на его очистку. Причиной практического подхода к конструкции абсорбционных колонн является наличие нескольких видов оксидов азота - от N_2O до N_2O_5 из них оксиды - NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_4 играют существенную роль в процессе, как в газовой, так и в жидкой фазе [13].

От окислительных и абсорбционных процессов во многом зависит концентрация и количество NO_x в хвостовых газах. С понижением температуры и увеличением давления происходит увеличение образования NO_2 . Установлено М. Боденштейном что, окисление NO_x протекает по уравнению третьего порядка [14].

$$\frac{dP_{\text{NO}_2}}{d\tau} = K \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^2 \quad (2.1)$$

Где: K (константа) - скорость реакции (раз. единицы);

K_c (значение константы) - концентрация NO_x и O_2 (в моль/л);

K_p (значение константы) - концентрация, выраженная в $P_{\text{порц.}}$ (атм).;

$K_{\%}$ (значение константы) - скорости реакции (концентрация, выраженная в объемных процентах при 1 ата.);

Расчетным путем определены константы скорости реакции при различных температурах (давление 1 ата, время в секундах)

Окисление NO в NO_2 в большей части протекает в газовой фазе (между тарелками абсорбционной колонны). Скорость реакции уменьшается при

увеличении Р. Известно, что, от 4 до 5% окисления NO происходит в жидкой фазе.

Таблица 4 Константы скорости реакции окисления оксида азота

Температура, °С	Константы скорости реакции		
	K_c	K_p	$K_\%$
0	$3,48 \cdot 10^4$	69,3	0,006930
30	$2,65 \cdot 10^4$	42,8	0,004280
60	$2,18 \cdot 10^4$	29,2	0,002920
90	$1,80 \cdot 10^4$	21,0	0,002100

Таблица 5 Скорости реакции окисления NO в NO₂ (при 20 °С)

Давление, ата	1	2	3	4	5	6
K_p	55,3	51,0	45,9	41,4	36,6	31,0

При переработке оксидов азота в азотную кислоту при заданном температурном режиме в абсорбционной колонне, происходит частичная полимеризация NO₂ в N₂O₄ [14,15].

Благодаря расчетным данным по влиянию температуры, давления, концентрации оксида азота на скорость окисления NO в NO₂ можно сделать вывод (для 95%-ного окисления NO в NO₂):

1. Начальное содержание NO - 8,85% об., O₂ - 7,15% об. Время окисления (при 1 атм. и 20 °С): 252,5 с., (при 1 атм. и 50 °С): 401 с.;

2. Начальное содержание NO - 8,85% об., O₂ - 7,15% об. Время окисления (при 1 атм. и 20 °С): 252,5 с., (при 5 атм. и 20 °С): 10,25 с.;

3. Скорость окисления NO в NO₂ пропорциональна квадрату концентрации оксида азота и прямо пропорциональна концентрации кислорода, в общем являясь пропорциональной кубу давления.

Таблица 6 Время протекания реакции окисления оксида азота

Концентрация, % об.		Время, с
NO	O ₂	Окисление - 95% - ного
8,85	7,15	252

Продолжение таблицы 6

4,42	4,00	765
------	------	-----

Для нынешнего производства неконцентрированной HNO_3 для уменьшения содержания NO_x в хвостовом газе и более полной абсорбции следует: изменить расстояние между тарелками колонны так, чтобы степень окисления NO в NO_2 увеличилась [11,16].

Изменить давление, концентрацию NO_x невозможно - эти факторы учитываются при проектировании производства.

Следовательно, для модернизации процесса окисления NO в NO_2 следует изменить окислительный объем между тарелками колонны, оставив неизменным общий окислительный объем - высота колонны должны остаться проектной.

Данные, представленные в таблице 6, были получены в результате изучения УКЛ-7-76. Благодаря этому стало возможным рассчитать процент окисления NO и процент абсорбции NO_2 по тарелкам колонны:

Таблица 7 Степень окисления и абсорбции по тарелкам колонны

№ тарелок	% окисления NO	% абсорбции NO_2
1	69,0	15,0
5	50,0	25,8
10	35,0	31,8
15	20,45	27,8
20	10,3	22
25	9,6	25
30	4,1	22,7
35	5,25	21,4
40	3,2	18
45	1,78	11

Согласно данным таблицы видно:

1. В начале процесс абсорбции отстает от окисления
2. В конце процесс абсорбции начинаем доминировать над окислением

Другими словами, скорость окисления больше скорости абсорбции в начале абсорбционного процесса, но после скорость окисления становится меньше скорости поглощения [17].

Следовательно, для полноты абсорбции необходимо:

1. Увеличить расстояние между тарелками с 30-й по 45-ю на 0,6 м.
2. Уменьшить расстояние между тарелками с 1-й по 30-ю на 0,3 м.

Данное изменение соотношения окислительных и абсорбционных процессов позволило увеличить концентрацию продукционной кислоты, уменьшить выхлоп из абсорбционной колонны - на 12%, уменьшить расход газообразного аммиака на отчистку хвостового газа - на 12%

2.5 Выводы по разделу

Таким образом в технологической части выпускной квалификационной работы рассмотрена технологическая схема процесса абсорбции на действующем производстве, хранении и выдачи продукционной кислоты, аналитический контроль процесса абсорбции. Выбран способ модернизации процесса абсорбции - заключающийся в изменении расстояния между тарелками абсорбционной колонны.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс существующей установки

Исходные данные:

Таблица 8 Расстояние между тарелками абсорбционной колонны, м:

До 1-й тарелки	1 м.
1 - 3 тарелка	1,2 м.
3- 14 тарелка	1 м.
14 - 37 тарелка	0,75 м.
37 - 47 тарелка	0,7 м.

Диаметр колонны 3,2 м²;

Температура хвостового газа на выходе из колонны - 30 °С

Температура процесса на тарелках колонны - 30 °С

Температура HNO₃ на выходе из абсорбционной колонны - 30 °С

Температура конденсата водяного пара, поступающего на орошение абсорбционной колонны - 35 °С

Давление нитрозного газа на входе в колонну - 0,716 МПа

Теплопотери - 3,00 %

Расход нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну:

$$\text{NO: } 1565,09 \text{ нм}^3/\text{ч}; 2096,10 \text{ кг/ч}; 69,87 \text{ кмоль/ч};$$

$$\text{NO}_2: 2092,83 \text{ нм}^3/\text{ч}; 4297,65 \text{ кг/ч}; 93,43 \text{ кмоль/ч};$$

$$\text{O}_2: 699,55 + 2128,21 = 2827,76 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$999,24 + 3040,32 = 4039,56 \text{ кг/ч};$$

$$31,23 + 95,01 = 126,24 \text{ кмоль/ч};$$

$$\text{N}_2: 38869,15 + 8003,19 = 46872,34 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

$$48586,45 + 10004,12 = 58590,57 \text{ кг/ч};$$

$$1735,23 + 357,29 = 2092,52 \text{ кмоль/ч};$$

$$\text{H}_2\text{O}: 162,40 + 238,54 = 400,94 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$130,50 + 191,70 = 322,20 \text{ кг}/\text{ч};$$

$$7,25 + 10,65 = 17,90 \text{ кмоль}/\text{ч};$$

Заносим результаты расчета по расходу нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну в таблицу 9:

Таблица 9 Расход нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну поз. К -201

Компонент	М ³ /ч	Об. %	Кг/ч	Масс. %	Кмоль/ч
NO	1565,09	2,91	2096,10	3,02	69,87
NO ₂	2092,83	3,89	4297,65	6,20	93,43
O ₂	2827,76	5,26	4039,56	5,83	126,24
N ₂	46872,34	87,19	58590,57	84,49	2092,52
H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90
Всего:	53758,96	100,00	69346,08	100,00	2399,96

Проектная производительность агрегата УКЛ-7-76 - 120000 т. в год
(в пересчёте на моногидрат HNO₃) или

$$120000/330/24 \cdot 1000 = 15151,52 \text{ кг}/\text{ч}$$

где 330 - количество рабочих дней в году.

HNO₃ при концентрации 58% содержит H₂O:

$$15151,52 \cdot 42/58 = 10971,79 \text{ кг}/\text{ч} \text{ H}_2\text{O}$$

На выходе из колонны получаем:

HNO₃(моногидрат):15151,52 кг/ч;

H₂O: 10971,79 кг/ч;

HNO₃(58 масс. %):26123,31 кг/ч;

Образуется моногидрата HNO₃ в колонне:

$$15151,52 - 5173,03 = 9978,49 \text{ кг/ч}$$

где 9978,49 кг/ч - масса моногидрата, образующегося в 2-х последовательных холодильниках - конденсаторах, кг/ч.

Определяем количество H_2O в моногидрате HNO_3 :

$$9978,49 \cdot 42/58,00 = 7225,80 \text{ кг/ч}$$

При температуре нитрозного газа - 30°C , константа равновесия реакции составляет:

$$K_p = 10^{\left(-\frac{5749}{30+273} + 1,75 \lg(30+273) - 0,0005(30+273) + 1,8306\right)} = 1,12 \cdot 10^{-13}$$

Равновесная степень окисления NO при температуре 30°C и давлении $0,716 \text{ МПа}$, нитрозный газ имеет состав:

Таблица 10 Состав нитрозного газа при определении степени окисления:

Компонент	об. %
NO	2,91
NO_2	3,89
O_2	5,26
N_2	87,19
H_2O	0,75

$$2a = 0,0291 \text{ мол. доли;}$$

$$a = 0,01455 \text{ мол. доли;}$$

$$b = 0,0526 \text{ мол. доли;}$$

Подставляем значения a , b , $P_{\text{общ}}$, K_p в уравнение (3.1), решать следует относительно x_p . Получаем значение степени окисления NO :

$$K_p = \frac{(1-x_p)^2(b-ax_p)}{x_p^2(1-ax_p)} P_{\text{общ}} \quad (3.1)$$

$$1,12 \cdot 10^{-13} = \frac{(1-x_p)^2(0,01455-0,0526x_p)}{x_p^2(1-0,01455x_p)} 0,716$$

Определяем значение - $x_p = 0,94$ д.е.

Расход нитрозного газа (рабочие условия, сек.):

$$V_{\text{сек}} = \frac{53758,96(30+273)0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 2,3 \text{ м}^3/\text{с} \quad (3.2)$$

где 53758,96 - расход нитрозного газа на вторую тарелку колонны, $\text{нм}^3/\text{ч}$;

30 - $T_{\text{н.г.}}$ в абсорбционной колонне, $^{\circ}\text{C}$

0,716 - $P_{\text{раб}}$ нитрозного газа в абсорбционной колонне, МПа.

Свободный объем между первой и второй тарелкой:

$$V_{\text{св}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} l_{0-1} = \frac{3,14 \cdot 3,2^2}{4} 1,2 = 8,04 \text{ м}^3 \quad (3.3)$$

где l_{1-2} - высота свободного пространства между первой и второй тарелкой абсорбционной колонны, м; d - диаметр колонны, м^2

Определяем время, затраченное на пребывания нитрозного газа в окислительном объеме между первой и второй тарелкой:

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{сек}}} = \frac{8,04}{2,3} = 3,5 \text{ с} \quad (3.4)$$

k - константа скорости реакции окисления NO - $4170,93 \text{ МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (при температуре 30°C).

Подставляем значения a , τ , b , в уравнение (3.5):

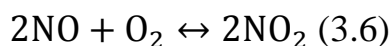
$$\gamma = b/a = 0,0526/0,01455 = 3,62 \text{ д.е.}$$

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha} \quad (3.5)$$

$$4170,93 \cdot 0,01455^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,5 = \frac{\alpha}{(3,62-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(3,62-1)^2} \ln \frac{3,62(1-\alpha)}{3,62-\alpha}$$

Определяем значение $\alpha = 0,83$ д.е.

Степень приближения к равновесию реакции (3.6) составляет:



$$\frac{83}{94} \cdot 100\% = 88\%$$

Для определения значения окисления NO кислородом пользуемся номограммой В. А. Каржавина:

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = 4170,93 \cdot 0,01455^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,5 = 1,591$$

$$\gamma = b/a = 0,0526/0,01455 = 3,62$$

По номограмме В. А. Каржавина определяем значение $\alpha = 0,83$ д.е.

Определяем количество окисленного NO по реакции (3.6):

$$2096,10 \cdot 0,83 = 1739,76 \text{ кг/ч}$$

Количество не окисленного NO:

$$2096,10 - 1739,76 = 356,34 \text{ кг/ч;}$$

$$356,34/30 = 11,88 \text{ кмоль/ч;}$$

$$11,88 \cdot 22,4 = 266,11 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

где 30 - молярная масса NO, г/моль

При окислении NO по реакции (3.6) получается NO₂:

$$1739,76 \cdot 2 \cdot 46/2/30 = 2667,63 \text{ кг/ч;}$$

После окисления NO, в нитрозном газе содержится NO₂:

$$4297,65 + 2667,63 = 6965,28 \text{ кг/ч;}$$

$$6965,28/46 = 151,42 \text{ кмоль/ч;}$$

$$151,42 \cdot 22,4 = 3391,81 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

где 46 - молярная масса NO₂ г/моль

На окисление NO расходуется O₂:

$$1739,76 \cdot 32/2/30 = 927,87 \text{ кг/ч;}$$

После окисления NO остается O₂:

$$4297,65 + 2667,63 = 6965,28 \text{ кг/ч;}$$

$$3111,69/32 = 97,24 \text{ кмоль/ч;}$$

$$97,24 \cdot 22,4 = 2178,18 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

где 32 - молярная масса O₂ г/моль

Расход газа между первой и второй тарелкой составит:

$$266,11 + 3391,81 + 2178,18 + 46872,34 + 400,94 = 53109,38 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

$$356,34 + 6965,28 + 3111,69 + 58590,57 + 322,20 = 69346,08 \text{ кг/ч;}$$

$$11,88 + 151,42 + 97,24 + 2092,52 + 17,90 = 2370,96 \text{ кмоль/ч;}$$

Таблица 11 Состав нитрозного газа, поступающего под вторую тарелку

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{266,11}{53109,38} \cdot 100 = 0,50$	$\frac{356,34}{69346,08} \cdot 100 = 0,51$
NO ₂	$\frac{3391,81}{53109,38} \cdot 100 = 6,39$	$\frac{6965,28}{69346,08} \cdot 100 = 10,04$
O ₂	$\frac{2178,18}{53109,38} \cdot 100 = 4,10$	$\frac{3111,69}{69346,08} \cdot 100 = 4,49$
N ₂	$\frac{46872,45}{53109,38} \cdot 100 = 88,26$	$\frac{58590,57}{69346,08} \cdot 100 = 84,50$
H ₂ O	$\frac{400,94}{53109,38} \cdot 100 = 0,75$	$\frac{300,20}{69346,08} \cdot 100 = 0,46$
Всего	100	100

Результаты расчетов вносим в таблицу 12

Таблица 12 – Материальный баланс процесса абсорбции оксидов азота в производстве неконцентрированной азотной кислоты

Приход						Расход					
Компонент	нм ³ /ч	об.%	кг/ч	мас.%	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об.%	кг/ч	мас.%	кмоль/ч
NO	1565,09	2,91	2096,10	3,02	69,87	NO	266,11	0,50	356,34	0,51	11,88
NO ₂	2092,83	3,89	4297,65	6,20	93,43	NO ₂	3391,81	6,39	6965,28	10,04	151,42
O ₂	2827,76	5,26	4039,56	5,83	126,24	O ₂	2178,18	4,10	3111,69	4,49	97,24
N ₂	46872,34	87,19	58590,57	84,49	2092,52	N ₂	46872,34	88,26	58590,57	84,50	2092,52
H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90	H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90
Всего:	53758,96	100	69346,08	100	2399,96	Всего:	53109,38	100	69346,08	100	2170,96

3.2 Тепловой баланс существующей установки

Приход тепла: тепло вносится на вторую тарелку абсорбционной колонны вместе:

1. Нитрозными газами;
2. Кислотой, стекающей с верхних тарелок;
3. Конденсацией водяных паров;
4. Химических реакций, протекающих в абсорбционной колонне;
5. Образованием моногидрата HNO_3 и его разбавлением;

Тепло уносится:

1. Нитрозными газами;
2. Продукционной кислотой;
3. Теплопотери в окружающую среду;

Целью теплового расчета является:

Определение количества тепла, отводимого обратной водой, образовавшегося в результате химических реакций в абсорбционной колонне;

1 Тепло, поступающего вместе с нитрозными газами на вторую тарелку колонны:

$$Q_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}} = (c_{\text{NO}} \cdot n_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2} \cdot n_{\text{NO}_2} + c_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{O}_2} + c_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{N}_2} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot t_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}} \quad (3.7)$$

где $c_{\text{NO}}, c_{\text{NO}_2}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{N}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}}$ - теплоемкости (Дж/(моль·К))

$n_{\text{NO}}, n_{\text{NO}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{N}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}$ - количество $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ (кмоль/ч)

поступающего с нитрозными газами на вторую тарелку колонны;

$t_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}}$ - температура нитрозного газа поступающего на вторую тарелку колонны, °С;

Таблица 13 Теплоемкости компонентов входящих в состав нитрозного газа при температуре 30 °С

Компонент	NO	NO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	29,859	38,242	28,381	29,174	33,605

$$Q_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}} = (29,859 \cdot 69,87 + 38,242 \cdot 93,43 + 28,381 \cdot 126,24 + 29,174 \cdot 2092,52 + 33,605 \cdot 17,90) \cdot 30 = 2126721,71 \text{ кДж/ч} = 2126 \text{ МДж/ч}$$

2 Тепло, поступающее с кислотой на первую тарелку абсорбционной колонны:

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}} = c_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}} \cdot n_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}} \cdot t_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}} \quad (3.8)$$

Где $c_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}}$ теплоемкость HNO₃ (51,58 % - 174,56 Дж/(моль·К)), $n_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}}$ - количество HNO₃ поступающей на вторую тарелку (кмоль/ч), $t_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}}$ - температура HNO₃, поступающей на вторую тарелку, °С.

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}} = 174,56 \cdot 829,74 \cdot 30 = 4345182,43 \text{ кДж/ч} = 4345,18 \text{ МДж/ч}$$

3 Тепло, выделяющееся при реакции (3.6) окислении NO на второй тарелки колонны:

$$Q_{\text{х.р.}}^1 = (\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}} \cdot n_{\text{NO}}^{\text{к}} + \Delta_f H^0(298)_{\text{NO}_2} \cdot n_{\text{NO}_2}^{\text{к}}) - (\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}} \cdot n_{\text{NO}}^{\text{н}} + \Delta_f H^0(298)_{\text{NO}_2} \cdot n_{\text{NO}_2}^{\text{н}}) \cdot 1000$$

где $\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}}$ и $\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}_2}$ - изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO₂, кДж/моль;

$n^{\text{н}}$ - начальное количество вещества, кмоль/ч;

$n^{\text{к}}$ - конечное количество вещества, кмоль/ч;

Таблица 14 Изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO₂

Компонент	NO	NO ₂
$\Delta_f H^0(298), \text{кДж/ моль}$	91,26	34,19

$$Q_{\text{х.р.}}^1 = -[91,26 \cdot 11,88 + 34,19 \cdot 151,42 - 91,26 \cdot 69,87 - 34,19 \cdot 39,43] \cdot 1000 = 3309489,30 \text{ кДж/ч} = 3309,49 \text{ МДж/ч};$$

где 11,88 и 151,42 - содержание NO и NO₂ в нитрозном газе (при окислении NO), кмоль/ч; 69,87 и 93,43 - количество NO и NO₂ находящийся в нитрозном газе, поступающем на вторую тарелку колонны, кмоль/ч

4 Тепло, образывающееся при конденсации водяных паров на второй тарелке:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон.}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot r \quad (3.9)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot r$ - масса сконденсировавшихся водяных паров, кг/ч; r - удельная теплота парообразования, кДж/кг

$$r = i'' - i' \quad (3.10)$$

где i'' и i' - удельная энтальпия пара и воды, кДж/кг

$$Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон.}} = (322,20 - 105,48) \cdot (2770 - 698) = 449043,84 \text{ кДж/ч} = 449,043684 \text{ МДж/ч}$$

где (322,20 - 105,48) - масса водяных паров, образовавшихся при конденсации на второй тарелке, кг/ч; 2770 и 698 - удельная энтальпия насыщенного водяного пара и воды при P в системе 0,716 МПа, кДж/кг

5 Тепло, появляющееся при образовании моногидрата HNO₃:

Таблица 15 Изменение стандартной энтальпии при образовании NO, NO₂, H₂O(ж), HNO₃

Вещество	NO	NO ₂	H ₂ O (ж.)	HNO ₃
$\Delta_f H^0(298), \text{кДж/моль}$	91,26	34,19	- 285,83	- 173,00

Тепловой эффект равен:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298) &= 2\Delta_f H^0(298)_{\text{HNO}_3} + \Delta_f H^0(298)_{\text{NO}} - 3\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}_2} - \\ \Delta_f H^0(298)_{\text{H}_2\text{O}} &= 2(-173,00) + (91,26) - 3(34,19) - (-285,83) = \\ &= -71,48 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

где $\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}}$, $\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}_2}$, $\Delta_f H^0(298)_{\text{H}_2\text{O}}$, $\Delta_f H^0(298)_{\text{HNO}_3}$ - изменение стандартной энтальпии при образовании NO, NO₂, H₂O, HNO₃, кДж/моль;

$$\begin{aligned} Q_{\text{х.р.}}^2 &= -[-71,48 \cdot (240,50 - 223,97)/2] \cdot 1000 = 590782,20 \text{ кДж/ч} = \\ &= 590,78 \text{ МДж/ч} \end{aligned}$$

где (240,50 - 223,97) - количество моногидрата HNO₃, образующегося на второй тарелки колонны, кмоль/ч

6 Тепло при разбавлении HNO₃ (моногидрата) до 58 мас. %

$$\begin{aligned} Q_{\text{разб}} &= 22491 \cdot (240,50 - 223,97) - (23176 - 22491) \cdot 223,97 \\ &= 218356,78 \text{ кДж/ч} = 218,36 \text{ МДж/ч} \end{aligned}$$

где 22491 - теплота разбавления HNO₃ (моногидрата) до 58 мас.%, образующегося на второй тарелке колонны, Дж/моль; (240,50 - 223,97) - количество HNO₃ (моногидрата), образующегося на второй тарелке колонны, кмоль/ч; (23176 - 22391) - тепло укрепления HNO₃, поступающего с верхней тарелки (с 51,58 мас.% до 58 мас.%), Дж/моль; 223,97 - количество HNO₃ (моногидрата), поступающего со второй тарелки колонны, кмоль/ч.

Общий приход тепла в холодильники - конденсаторы:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{прих}} &= Q_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}} + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}} + Q_{\text{х.р.}}^1 + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{кон.}} + Q_{\text{х.р.}}^2 + Q_{\text{разб.}} = \\
 &= 2126,72 + 4345,18 + 3309,49 + 449,04 + 590,78 + 218,36 = \\
 &11039,57 \text{ МДж/ч}
 \end{aligned}$$

Расход тепла

1 Тепло, уносимое нитрозными газами со второй тарелки колонны, рассчитывается:

$$Q_{\text{н.г.}}^{\text{вых.}} = (c_{\text{NO}} \cdot n_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2} \cdot n_{\text{NO}_2} + c_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{O}_2} + c_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{N}_2} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot t_{\text{н.г.}}^{\text{вых.}} \quad (3.11)$$

где $c_{\text{NO}}, c_{\text{NO}_2}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{N}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}}$ - теплоемкости $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ поступающего на вторую тарелку колонны, (Дж/(моль·К)); $n_{\text{NO}}, n_{\text{NO}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{N}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}$ - количество $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ поступающего на вторую тарелку колонны, (кмоль/ч); $t_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}}$ - температура нитрозного газа поступающего на вторую тарелку колонны, °С;

Таблица 16 Теплоемкости компонентов входящих в состав нитрозного газа на выходе со второй тарелки абсорбционной колонны при температуре 30 °С

Компонент	NO	NO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	29,859	38,242	28,381	29,174	33,605

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{н.г.}}^{\text{вых.}} &= (29,859 \cdot 20,14 + 38,242 \cdot 126,63 + 28,381 \cdot 97,24 + 29,174 \cdot \\
 &2092,52 + 33,605 \cdot 5,86) \cdot 30 = 2083434,51 \text{ кДж/ч} = 2083,43 \text{ МДж/ч}
 \end{aligned}$$

2 Тепло, уносимое кислотой:

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вых.}} = c_{\text{HNO}_3} \cdot n_{\text{HNO}_3} \cdot t_{\text{HNO}_3}^{\text{вых.}} \quad (3.12)$$

где c_{HNO_3} - теплоемкость HNO_3 на выходе со второй тарелки колонны, (Дж/(моль·К)); n_{HNO_3} - количество HNO_3 на выходе со второй тарелки колонны, (кмоль/ч); $t_{\text{HNO}_3}^{\text{ВЫХ.}}$ - температура HNO_3 на выходе со второй тарелки колонны, °С

Теплоемкость HNO_3 (58%) - 176,80 Дж/(моль·К) на выходе со второй тарелки колонны при температуре 30 °С

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{ВЫХ.}} = 176,80 \cdot 850,04 \cdot 30 = 4508612,16 \text{ кДж/ч} = 4508,61 \text{ МДж/ч}$$

3 Теплопотери в окружающую среду

Потери тепла в окружающую среду - 3,00%

$$Q_{\text{Т/П}} = 0,03 \cdot Q_{\text{ПРИХ}} = 11039,57 \cdot 331,19 \text{ МДж/ч}$$

4 Тепло, отводимое обратной водой со второй тарелки колонны:

$$Q_{\text{Т/П}} = Q_{\text{ПРИХ}} - (Q_{\text{Н.Г.}}^{\text{ВЫХ.}} + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{ВЫХ.}} + Q_{\text{Т/П}}) = 11039,57 - - (2083,43 + 4508,61 + 331,19) = 4116,34 \text{ МДж/ч}$$

Для отвода тепла с тарелок абсорбционной колонны установлены змеевики: на 1-3 тарелки установлены пятирядные змеевики, 4-14 тарелки установлены четырехрядные, 15-19,22,24,28, 31 тарелки установлены двухрядные. Обратная вода после колонны с температурой 30 °С поступает в два последовательных холодильника - конденсатора.

Рассчитываем расхода обратной воды для отвода тепла со второй тарелки колонны:

$$Q_{\text{Т/О}} = c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ.}} \cdot t_{\text{Н.Г.}}^{\text{ВЫХ.}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ.}} \cdot t_{\text{Н.Г.}}^{\text{ВХ.}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.13)$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ.}}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ.}}$ - теплоемкость оборотной воды на выходе и входе в змеевики второй тарелки абсорбционной колонны (кДж/(кг·К)); $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ.}}$, $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ.}}$ - температура оборотной воды на выходе и входе в змеевики второй тарелки абсорбционной колонны, °С; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ - расход оборотной воды подаваемой в змеевики второй тарелки колонны, кг/ч. Температура оборотной воды подаваемой в змеевики составляет 28 °С, а на выходе 32 °С.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_{\text{т/о}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ.}} \cdot t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ.}} - c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ.}} \cdot t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ.}}} = \frac{4116,34 \cdot 10^3}{(4,181 \cdot 32 - 4,183 \cdot 28) \cdot 1000} = 245 \text{т/ч}$$

Результаты теплового расчета второй тарелки абсорбционной колонны заносим в таблицу 17

Таблица 17 Тепловой баланс процесса абсорбции NO₂

Приход			Расход		
Статья прихода	МДж/ч	%	Статья расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, приходящее с нитрозными газами	2126,72	19,26	1) Тепло, уходящее с нитрозными газами	2083,43	18,89
2) Тепло, приходящее с азотной кислотой	4345,18	39,36	2) Тепло, уходящее с азотной кислотой	4508,61	40,84
3) Тепло окисления NO в NO ₂	3309,49	29,98	3) Теплотери	331,19	3,00
4) Тепло конденсации водяных паров	449,04	4,07	4) Тепло, отводимое охлаждающей водой	4116,34	37,29
5) Тепло образования моногидрата	590,78	5,35			
6) Тепло разбавления моногидрата	218,36	1,98			
Всего:	11039,57	100	Всего:	11039,57	100

3.3 Материальный баланс проектируемой установки

Исходные данные:

Таблица 18 Расстояние между тарелками абсорбционной колонны, м:

До 1-й тарелки	1 м.
1 - 3 тарелка	0,9 м.
4- 14 тарелка	0,7 м.
14 - 30 тарелка	0,45 м.
30 - 37 тарелка	1,35 м.
37 - 47 тарелка	1,3 м.

Диаметр колонны 3,2 м²;

Температура хвостового газа на выходе из колонны - 30 °С

Температура процесса на тарелках колонны - 30 °С

Температура HNO₃ на выходе из абсорбционной колонны - 30 °С

Температура конденсата водяного пара, поступающего на орошение абсорбционной колонны - 35 °С

Давление нитрозного газа на входе в колонну - 0,716 МПа

Теплопотери - 3,00 %

Расход нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну:

NO: 1565,09 нм³/ч; 2096,10 кг/ч; 69,87 кмоль/ч;

NO₂: 2092,83 нм³/ч; 4297,65 кг/ч; 93,43 кмоль/ч;

O₂: 699,55 + 2128,21 = 2827,76 нм³/ч;

999,24 + 3040,32 = 4039,56 кг/ч;

31,23 + 95,01 = 126,24 кмоль/ч;

N₂: 38869,15 + 8003,19 = 46872,34 нм³/ч;

48586,45 + 10004,12 = 58590,57 кг/ч;

1735,23 + 357,29 = 2092,52 кмоль/ч;

H₂O: 162,40 + 238,54 = 400,94 нм³/ч;

$$130,50 + 191,70 = 322,20 \text{ кг/ч};$$

$$7,25 + 10,65 = 17,90 \text{ кмоль/ч};$$

Заносим результаты расчета по расходу нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну в таблицу 7:

Таблица 19 Расход нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну поз. К -201;

Компонент	Нм ³ /ч	Об.%	Кг/ч	Масс.%	Кмоль/ч
NO	1565,09	2,91	2096,10	3,02	69,87
NO ₂	2092,83	3,89	4297,65	6,20	93,43
O ₂	2827,76	5,26	4039,56	5,83	126,24
N ₂	46872,34	87,19	58590,57	84,49	2092,52
H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90
Всего:	53758,96	100,00	69346,08	100,00	2399,96

Проектная производительность агрегата УКЛ-7-76 - 120000 т. в год (в пересчёте на моногидрат HNO₃) или

$$120000/330/24 \cdot 1000 = 15151,52 \text{ кг/ч}$$

где 330 - количество рабочих дней в году.

HNO₃ при концентрации 58% содержит H₂O:

$$15151,52 \cdot 42/58 = 10971,79 \text{ кг/ч H}_2\text{O}$$

На выходе из колонны получаем:

HNO₃(моногидрат):15151,52 кг/ч;

H₂O:10971,79 кг/ч;

HNO₃(58 масс. %): 26123,31 кг/ч;

Образуется моногидрата HNO₃ в колонне:

$$15151,52 - 5173,03 = 9978,49 \text{ кг/ч}$$

где 9978,49 кг/ч - масса моногидрата, образующегося в 2-х последовательных холодильниках - конденсаторах, кг/ч.

Определяем количество H_2O в моногидрате HNO_3 :

$$9978,49 \cdot 42/58,00 = 7225,80 \text{ кг/ч}$$

При температуре нитрозного газа - 30°C , константа равновесия реакции составляет:

$$K_p = 10^{\left(-\frac{5749}{30+273} + 1,75 \lg(30+273) - 0,0005(30+273) + 1,8306\right)} = 1,12 \cdot 10^{-13}$$

Равновесная степень окисления NO при температуре 30°C и давлении $0,716 \text{ МПа}$, нитрозный газ имеет состав:

Таблица 20 Состав нитрозного газа при определении степени окисления

Компонент	об. %
NO	2,91
NO_2	3,89
O_2	5,26
N_2	87,19
H_2O	0,75

$$2a = 0,0291 \text{ мол. доли;}$$

$$a = 0,01455 \text{ мол. доли;}$$

$$b = 0,0526 \text{ мол. доли;}$$

Подставляем значения a , b , $P_{\text{общ}}$, K_p в уравнение (3.14), решать следует относительно x_p .

Получаем значение степени окисления NO :

$$K_p = \frac{(1-x_p)^2(b-ax_p)}{x_p^2(1-ax_p)} P_{\text{общ}} \quad (3.14)$$

$$1,12 \cdot 10^{-13} = \frac{(1-x_p)^2(0,01455-0,0526x_p)}{x_p^2(1-0,01455x_p)} 0,716$$

Определяем значение - $x_p = 0,94$ д.е.

Расход нитрозного газа (рабочие условия, сек.)

$$V_{\text{сек}} = \frac{53758,96(30+273)0,1013}{3600 \cdot 273 \cdot 0,716} = 2,3 \text{ м}^3/\text{с} \quad (3.15)$$

где 53758,96 - расход нитрозного газа на второй тарелки колонны, $\text{нм}^3/\text{ч}$;

30 - $T_{\text{н.г.}}$ в абсорбционной колонне, $^{\circ}\text{C}$

0,716 - $P_{\text{раб.}}$ нитрозного газа в абсорбционной колоне, МПа.

Свободный объем между первой и второй тарелкой:

$$V_{\text{св}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} l_{0-1} = \frac{3,14 \cdot 3,2^2}{4} 0,7 = 5,63 \text{ м}^3 \quad (3.16)$$

где l_{1-2} - высота свободного пространства между первой и второй тарелкой абсорбционной колонны, м; d - диаметр колонны, м^2

Определяем время, затраченное на пребывания нитрозного газа в окислительном объеме между первой и второй тарелкой:

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{сек}}} = \frac{5,63}{2,3} = 2,44 \text{ с} \quad (3.17)$$

k - константа скорости реакции окисления NO - $4170,93 \text{ МПа}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (при температуре 30°C).

Подставляем значения a , τ , b , в уравнение (3.5):

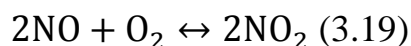
$$\gamma = b/a = 0,0526/0,01455 = 3,62 \text{ д.е.}$$

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{(\gamma-\alpha)} \quad (3.18)$$

$$4170,93 \cdot 0,01455^2 \cdot 0,716^2 \cdot 2,44 = \frac{\alpha}{(3,62-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(3,62-1)^2} \ln \frac{3,62(1-\alpha)}{(3,62-\alpha)}$$

Определяем значение $\alpha = 0,76$ д.е.

Степень приближения к равновесию реакции (3.19) составляет:



$$\frac{83}{94} \cdot 100\% = 81\%$$

Для определения значения окисления NO кислородом пользуемся номограммой В. А. Каржавина:

$$k \cdot a^2 \cdot P_{\text{общ}}^2 \cdot \tau = 4170,93 \cdot 0,01455^2 \cdot 0,716^2 \cdot 3,5 = 1,10$$

$$\gamma = b/a = 0,0526/0,01455 = 3,62$$

По номограмме В. А. Каржавина определяем значение $\alpha = 0,78$ д.е.

Определяем количество окисленного NO по реакции (3.19):

$$2096,10 \cdot 0,78 = 1634,958 \text{ кг/ч}$$

Количество не окисленного NO:

$$2096,10 - 1634,958 = 461,142 \text{ кг/ч;}$$

$$461,142/30 = 15,3714 \text{ кмоль/ч;}$$

$$15,3714 \cdot 22,4 = 344,31936 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

где 30 - молярная масса NO, г/моль

При окислении NO по реакции (3.19) получается NO₂:

$$1634,958 \cdot 2 \cdot 46/2/30 = 2506,9356 \text{ кг/ч;}$$

После окисления NO, в нитрозном газе содержится NO₂:

$$4297,65 + 2506,9356 = 6804,5856 \text{ кг/ч;}$$

$$6804,5856/46 = 147,9257 \text{ кмоль/ч;}$$

$$147,9257 \cdot 22,4 = 3313,53 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

где 46 - молярная масса NO₂ г/моль

На окисление NO расходуется O₂:

$$1634,958 \cdot 32/2/30 = 871,9776 \text{ кг/ч;}$$

После окисления NO, остается O₂:

$$4039,56 + 871,9776 = 3167,5824 \text{ кг/ч;}$$

$$3167,5824/32 = 71,73765 \text{ кмоль/ч;}$$

$$71,73765 \cdot 22,4 = 1606,92336 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

где 32 - молярная масса O₂ г/моль

Расход газа между первой и второй тарелкой составит:

$$344,31936 + 3313,53 + 1606,92336 + 46872,34 + 400,94 = 52538,05272 \text{ нм}^3/\text{ч;}$$

$$461,142 + 6804,5856 + 3167,5824 + 58590,57 + 322,20 = 69346,08 \text{ кг/ч;}$$

$$15,3714 + 147,9257 + 71,73765 + 2092,52 + 17,90 = 2345,45475 \text{ кмоль/ч;}$$

Таблица 21 Состав нитрозного газа, поступающего под вторую тарелку

Компонент	об. %	мас. %
NO	$\frac{344,31936}{52538,05272} \cdot 100 = 0,65$	$\frac{461,142}{69346,08} \cdot 100 = 0,66$
NO ₂	$\frac{3313,53}{52538,05272} \cdot 100 = 6,33$	$\frac{6804,5856}{69346,08} \cdot 100 = 9,81$
O ₂	$\frac{1606,92336}{52538,05272} \cdot 100 = 3,05$	$\frac{3167,5824}{69346,08} \cdot 100 = 4,57$
N ₂	$\frac{46872,34}{52538,02272} \cdot 100 = 89,21$	$\frac{58590,57}{69346,08} \cdot 100 = 84,50$
H ₂ O	$\frac{400,94}{52538,05272} \cdot 100 = 0,76$	$\frac{322,20}{69346,08} \cdot 100 = 0,46$
Всего	100	100

Результаты расчетов заносим в таблицу 22

Таблица 22 – Материальный баланс процесса абсорбции оксидов азота в производстве неконцентрированной азотной кислоты

Приход						Расход					
Компонент	нм ³ /ч	об.%	кг/ч	мас.%	кмоль/ч	Компонент	нм ³ /ч	об.%	кг/ч	мас.%	кмоль/ч
NO	1565,09	2,91	2096,10	3,02	69,87	NO	344,3193 6	0,65	461,142	0,66	11,88
NO ₂	2092,83	3,89	4297,65	6,20	93,43	NO ₂	3313,53	6,33	6804,585 6	9,81	151,42
O ₂	2827,76	5,26	4039,56	5,83	126,24	O ₂	1606,923 36	3,05	3167,582 4	4,57	97,24
N ₂	46872,34	87,19	58590,57	84,49	2092,52	N ₂	46872,34	89,21	58590,57	84,50	2092,52
H ₂ O	400,94	0,75	322,20	0,46	17,90	H ₂ O	400,94	0,76	322,20	0,46	17,90
Всего:	53758,96	100	69346,08	100	2399,96	Всего:	52538,05	100	69346,08	100	2170,96

3.4 Тепловой баланс проектируемой установки

Приход тепла: тепло вносится на вторую тарелку абсорбционной колонны вместе:

6. Нитрозными газами;
7. Кислотой, стекающей с верхних тарелок;
8. Конденсацией водяных паров;
9. Химических реакций, протекающих в абсорбционной колонне;
10. Образованием моногидрата HNO_3 и его разбавлением;

Тепло уносится:

4. Нитрозными газами;
5. Продукционной кислотой;
6. Теплопотери в окружающую среду;

Целью теплового расчета является:

Определение количества тепла, отводимого оборотной водой, образовавшегося в результате химических реакций в абсорбционной колонне;

1. Тепло, поступающего вместе с нитрозными газами на вторую тарелку колонны:

$$Q_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}} = (c_{\text{NO}} \cdot n_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2} \cdot n_{\text{NO}_2} + c_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{O}_2} + c_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{N}_2} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot t_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}} \quad (3.20)$$

где $c_{\text{NO}}, c_{\text{NO}_2}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{N}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}}$ - теплоемкости (Дж/(моль·К))

$n_{\text{NO}}, n_{\text{NO}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{N}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}$ - количество $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ (кмоль/ч) поступающего с нитрозными газами на вторую тарелку колонны;

$t_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}}$ - температура нитрозного газа поступающего на вторую тарелку колонны, °С;

Таблица 23 Теплоемкости компонентов входящих в состав нитрозного газа при температуре 30 °С

Компонент	NO	NO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	29,859	38,242	28,381	29,174	33,605

$$Q_{н.г.}^{вх.} = (29,859 \cdot 69,87 + 38,242 \cdot 93,43 + 28,381 \cdot 126,24 + 29,174 \cdot 2092,52 + 33,605 \cdot 17,90) \cdot 30 = 2126721,71 \text{ кДж/ч} = 2126,72 \text{ МДж/ч}$$

2 Тепло, поступающее с кислотой на вторую тарелку абсорбционной колонны:

$$Q_{HNO_3}^{вх.} = c_{HNO_3}^{вх.} \cdot n_{HNO_3}^{вх.} \cdot t_{HNO_3}^{вх.} \quad (3.21)$$

где $c_{HNO_3}^{вх.}$ теплоемкость HNO₃ (51,58 % - 174,56 Дж/(моль·К)), $n_{HNO_3}^{вх.}$ - количество HNO₃ поступающей на вторую тарелку (кмоль/ч), $t_{HNO_3}^{вх.}$ - температура HNO₃, поступающей на вторую тарелку, °С.

$$Q_{HNO_3}^{вх.} = 173,38775 \cdot 834,10311 \cdot 30 = 4338697,84 \text{ кДж/ч} = 4338,69 \text{ МДж/ч}$$

3 Тепло, выделяющееся при реакции (3.17) окислении NO на второй тарелки колонны:

$$Q_{х.р.}^1 = (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^k + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^k) - (\Delta_f H^0(298)_{NO} \cdot n_{NO}^h + \Delta_f H^0(298)_{NO_2} \cdot n_{NO_2}^h) \cdot 1000$$

где $\Delta_f H^0(298)_{NO}$ и $\Delta_f H^0(298)_{NO_2}$ - изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO₂, кДж/моль; n^h - начальное количество вещества, кмоль/ч, n^k - конечное количество вещества, кмоль/ч.

Таблица 24 Изменение стандартной энтальпии при образовании NO и NO₂

Вещество	NO	NO ₂
$\Delta_f H^0(298), \text{кДж/ моль}$	91,26	34,19

$$Q_{\text{х.р.}}^1 = -[91,26 \cdot 15,13714 + 34,19 \cdot 147,9257 - 91,26 \cdot 69,87 - 34,19 \cdot 93,43] \cdot 1000 = 3110334,253 \text{ кДж/ч} = 3110633 \text{ МДж/ч}$$

где 15,3714 и 147,9257 - содержание NO и NO₂ в нитрозном газе (при окислении NO), кмоль/ч; 69,87 и 93,43 - количество NO и NO₂ находящийся в нитрозном газе, поступающем в нижнюю часть колонны, кмоль/ч

4 Тепло, образывающееся при конденсации водяных паров на второй тарелке:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot r \quad (3.21)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot r$ - масса сконденсировавшихся водяных паров, кг/ч; r - удельная теплота парообразования, кДж/кг

$$r = i'' - i' \quad (3.22)$$

где i'' и i' - удельная энтальпия пара и воды, кДж/кг

$$Q_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кон}} = (322,20 - 184,0192) \cdot (2770 - 698) = 286310,6176 \text{ кДж/ч} = 286,31 \text{ МДж/ч}$$

где (322,20 - 184,0192) - масса водяных паров, образовавшихся при конденсации на второй тарелке, кг/ч; 2770 и 698 - удельная энтальпия насыщенного водяного пара и воды при P в системе 0,716 МПа, кДж/кг

5 Тепло, появляющееся при образовании моногидрата HNO₃:

Таблица 25 Изменение стандартной энтальпии при образовании NO, NO₂, H₂O(ж), HNO₃

Вещество	NO	NO ₂	H ₂ O (ж.)	HNO ₃
$\Delta_f H^0(298), \text{кДж/моль}$	91,26	34,19	- 285,83	- 173,00

Тепловой эффект равен:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298) &= 2\Delta_f H^0(298)_{\text{HNO}_3} + \Delta_f H^0(298)_{\text{NO}} - 3\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}_2} - \\ \Delta_f H^0(298)_{\text{H}_2\text{O}} &= 2(-173,00) + (91,26) - 3(34,19) - (-285,83) = \\ &= -71,48 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

где $\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}}$, $\Delta_f H^0(298)_{\text{NO}_2}$, $\Delta_f H^0(298)_{\text{H}_2\text{O}}$, $\Delta_f H^0(298)_{\text{HNO}_3}$ - изменение стандартной энтальпии при образовании NO, NO₂, H₂O, HNO₃, кДж/моль;

$$\begin{aligned} Q_{\text{х.р.}}^2 &= -[-71,48 \cdot (240,50 - 223,972)/2] \cdot 1000 = 590710,22 \text{ кДж/ч} = \\ &= 590,71 \text{ МДж/ч} \end{aligned}$$

где (240,50 - 223,97) - количество моногидрата HNO₃, образующегося на второй тарелки колонны, кмоль/ч

6 Тепло при разбавлении HNO₃ (моногидрата) до 58 мас.%

$$\begin{aligned} Q_{\text{разб.}} &= 22491 \cdot (240,50 - 223,972) - (23176 - 22491) \\ &\cdot 223,972 = 218310,428 \text{ кДж/ч} = 218,31 \text{ МДж/ч} \end{aligned}$$

где 22491 - теплота разбавления HNO₃ (моногидрата) до 58 мас.%, образующегося на второй тарелке колонны, Дж/моль; (240,50 - 223,97) - количество HNO₃ (моногидрата), образующегося на второй тарелке колонны, кмоль/ч; (23176 - 22391) - тепло укрепления HNO₃, поступающего с верхней тарелки (с 51,58 мас.% до 58 мас.%), Дж/моль; 223,97 - количество HNO₃ (моногидрата), поступающего со второй тарелки колонны, кмоль/ч.

Общий приход тепла в холодильники - конденсаторы:

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}} + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вх.}} + Q_{\text{х.р.}}^1 + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{кон.}} + Q_{\text{х.р.}}^2 + Q_{\text{разб.}} = 2126,72 + 4338,69 + 3110,33 + 286,31 + 590,71 + 218,31 = 10671,07 \text{ МДж/ч}$$

Расход тепла

1 Тепло, уносимое нитрозными газами со второй тарелки колонны, рассчитывается:

$$Q_{\text{н.г.}}^{\text{вых.}} = (c_{\text{NO}} \cdot n_{\text{NO}} + c_{\text{NO}_2} \cdot n_{\text{NO}_2} + c_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{O}_2} + c_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{N}_2} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot t_{\text{н.г.}}^{\text{вых.}} \quad (3.23)$$

где $c_{\text{NO}}, c_{\text{NO}_2}, c_{\text{O}_2}, c_{\text{N}_2}, c_{\text{H}_2\text{O}}$ - теплоемкости $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ поступающего на вторую тарелку колонны, (Дж/(моль·К)); $n_{\text{NO}}, n_{\text{NO}_2}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{N}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}$ - количество $\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ поступающего на вторую тарелку колонны, (кмоль/ч); $t_{\text{н.г.}}^{\text{вх.}}$ - температура нитрозного газа поступающего на вторую тарелку колонны, °С;

Таблица 25 Теплоемкости компонентов входящих в состав нитрозного газа на выходе со второй тарелки абсорбционной колонны при температуре 30 °С

Компонент	NO	NO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	29,859	38,242	28,381	29,174	33,605

$$Q_{\text{н.г.}}^{\text{вых.}} = (29,859 \cdot 7,10 + 38,242 \cdot 123,1338 + 28,381 \cdot 71,73765 + 29,174 \cdot 2092,52 + 33,605 \cdot 5,7506) \cdot 30 = 2045918,817 \text{ кДж/ч} = 2045,91 \text{ МДж/ч}$$

2 Тепло, уносимое кислотой:

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{вых.}} = c_{\text{HNO}_3} \cdot n_{\text{HNO}_3} \cdot t_{\text{HNO}_3}^{\text{вых.}} \quad (3.24)$$

где c_{HNO_3} - теплоемкость HNO_3 на выходе со второй тарелки колонны, (Дж/(моль·К)); n_{HNO_3} - количество HNO_3 на выходе со второй тарелки

колонны, (кмоль/ч); $t_{\text{HNO}_3}^{\text{ВЫХ.}}$ - температура HNO_3 на выходе со второй тарелки колонны, $^{\circ}\text{C}$

Теплоемкость HNO_3 (58%) - 176,80 Дж/(моль·К) на выходе со второй тарелки колонны при температуре 30 $^{\circ}\text{C}$

$$Q_{\text{HNO}_3}^{\text{ВЫХ.}} = 176,80 \cdot 850,04 \cdot 30 = 4508612,16 \text{ кДж/ч} = 4508,61 \text{ МДж/ч}$$

3 Теплотери в окружающую среду

Потери тепла в окружающую среду - 3,00%

$$Q_{\text{Т/п}} = 0,03 \cdot Q_{\text{прих.}} = 10671,71 \cdot 0,03 = 320,1321 \text{ МДж/ч}$$

4 Тепло, отводимое обратной водой со второй тарелки колонны:

$$Q_{\text{Т/п}} = Q_{\text{прих.}} - (Q_{\text{н.г.}}^{\text{ВЫХ.}} + Q_{\text{HNO}_3}^{\text{ВЫХ.}} + Q_{\text{Т/п}}) = 10671,07 - (2045,91 + 4508,61 + 320,1321) = 3796,4179 \text{ МДж/ч}$$

Для отвода тепла с тарелок абсорбционной колонны установлены змеевики: на 1-3 тарелки установлены пятирядные змеевики, 4-14 тарелки установлены четырехрядные, 15-19,22,24,28, 31 тарелки установлены двухрядные. Обратная вода после колонны с температурой 30 $^{\circ}\text{C}$ поступает в два последовательных холодильника - конденсатора.

Рассчитываем расхода обратной воды для отвода тепла со второй тарелки колонны:

$$Q_{\text{Т/о}} = c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ.}} \cdot t_{\text{н.г.}}^{\text{ВЫХ.}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ}} \cdot t_{\text{н.г.}}^{\text{ВХ}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.25)$$

где $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВЫХ.}}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВХ}}$ - теплоемкость обратной воды на выходе и входе в змеевики второй тарелки абсорбционной колонны (кДж/(кг·К)); $t_{\text{н.г.}}^{\text{ВЫХ.}}$, $t_{\text{н.г.}}^{\text{ВХ}}$ -

температура оборотной воды на выходе и входе в змеевики второй тарелки абсорбционной колонны, °С; m_{H_2O} - расход оборотной воды подаваемой в змеевики второй тарелки колонны, кг/ч. Температура оборотной воды подаваемой в змеевики составляет 28 °С, а на выходе 32 °С.

$$m_{H_2O} = \frac{Q_{т/о}}{c_{H_2O}^{ВЫХ} \cdot t_{н.г.}^{ВЫХ} - c_{H_2O}^{ВХ} \cdot t_{н.г.}^{ВХ}} = \frac{3796,4179 \cdot 10^3}{(4,181 \cdot 32 - 4,183 \cdot 28) \cdot 1000} = 227,76 \text{ т/ч}$$

Результаты теплового расчета второй тарелки абсорбционной колонны заносим в таблицу 26

Таблица 26 Тепловой баланс процесса абсорбции NO₂

Приход			Расход		
Статья прихода	МДж/ч	%	Статья расхода	МДж/ч	%
1) Тепло, поступающее с нитрозными газами	2126,72	19,9	2) Тепло, уходящее с нитрозными газами	2045,91	19,1
3) Тепло, поступающее с азотной кислотой	4338,69	40,6	2) Тепло, уходящее с азотной кислотой	4508,61	42,3
3) Тепло окисления NO в NO ₂	3110,33	29,1	3) Теплотери	320,1321	3
4) Тепло конденсации водяных паров	286,31	2,6	4) Тепло, отводимое охлаждающей водой	3796,4179	35,6
5) Тепло образования моногидрата	590,71	5,5	-		
6) Тепло разбавления моногидрата	218,31	2,3			
Всего:	10671,07	100	Всего:	10671,07	100

3.5 Выводы по разделу

Таким образом в расчетной части предоставлен материальный и тепловой баланс существующей и проектной установки процесса абсорбции оксидов азота в производстве неконцентрированной азотной кислоты.

Заключение

Основными выводами и результатами выпускной квалификационной работы является:

1. Детально разобран процесс абсорбции оксидов азота, используемый в настоящее время на существующей агрегате по производству HNO_3

Рассмотрены физико-химические аспекты процесса абсорбции оксидов азота;

2. В результате технологических расчетов: материального и теплового баланса существующей и проектируемой стадии абсорбции оксидов азота в производстве HNO_3 и рассмотренных теоретических данных сделаны выводы об эффективности предлагаемого решения.

3. Модернизации процесса абсорбции оксидов азота в производстве неконцентрированной HNO_3 заключается в изменении расстояния между тарелками колонны так, чтобы степень окисления NO в NO_2 увеличилась. Предложенное мероприятие позволит проводить более полную абсорбцию, тем самым увеличить концентрацию продукционной кислоты, уменьшить выхлоп из абсорбционной колонны на 12% и снизить расход газообразного аммиака на его отчистку на 12%;

Таким образом, предлагаемое в работе решения является эффективным.

Список использованных источников

1. Ильин А.П., Кунин А.В. Производство азотной кислоты, Учебное пособие-2е, изд.,испр.-СПб.:Издательство «Лань», 2013-256 с.
2. Атрощенко В. И., Технология азотной кислоты 3-е изд, Химия 1970-496 с.
3. Атрощенко В.И., Кинетика абсорбционных процессов, М.: Химия, 1976 - 166 с.
4. Мельников Е.Я., Справочник азотчика, М.:Химия, 1987- 464 с.
5. Воробьев Н.И., Технология связанного азота и азотных удобрений, УО «Белорусский гос. техн. Университет, 2011 - 216 с.
6. Атрощенко В.И., Технология связанного азота, Киев: Высшая школа, 1985
7. Самсонов О.А., Технология азотной кислоты.Расчеты на ЭВМ: учебное пособие. Иван.хим.-технол.ин-т-Иваново, 1991-144 с.
8. Тертярян К., Очистка «хвостовых газов» в производстве азотной кислоты, СевКав-ГТУ, 2009 - 217 с.
9. Технологический регламент цеха № 5 (УКЛ) ПАО «КуйбышевАзот»
10. Караев М.М., Новые возможные пути связывания молекулярного азота, Хим.пром.,1993 - 38-41 с.
11. Печенко Т.И., Тошинский В.И.,Литвиненко А.А., Оптимизация соотношения окислительных и абсорбционных объемов, НТУ «ХПИ» , 2012 - 38 - 42 с.
12. Кунин А.В., Ильин А.А., Производство азотной кислоты, Иваново: Ивановский гос. хим.-технологический ун-т, 2011 - 268 с.
13. Караев М.М., Гетерогенное окисление молекулярного азота нитрозных газов., Хим.пром., 1999 - 14-18 с.
14. Олевский О.М., Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности, М.: Химия, 1985 - 400 с

15. Schlessinger G.G., Inorganic laboratory preparations, Chemical publishing company, INC, 1962 – 301 с.
16. Лещенко В.О., Процессы и аппараты химической технологии, Нац. техн. ун-т «Харьковсвкий политехнический институт», Х., 2007 - 540 с
17. Hirsch A., Brettreich M. Fullerenes: Chemistry and Reactions, Wiley, 2005
18. Miessler G.L., Fischer P.J., Tarr D.A. Inorganic Chemistry, Pearson, 2014
19. Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic chemistry 2ed., Pearson, 2005
20. Walton H.F., Inorganic preparations, Prentice – hall, New York, 1948 – 188 с.