

# РАСЧЕТЫ

## ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

• ХИМИЯ •

# РАСЧЕТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Под общей редакцией проф. *М. Е. ПОЗИНА*

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ

*Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
Ленинградское отделение • 1977

6П7.2

P24

УДК 661.2/.6 (0705)

- P24 **Расчеты по технологии неорганических веществ.**  
Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб.  
Под редакцией проф. М. Е. Позина. Л., «Химия»,  
1977.

496 стр., 48 рис., 4 табл., список литературы 33 ссылки.

В книге приведены технологические расчеты основных процессов производства неорганических веществ: серной кислоты, синтетического аммиака и азотной кислоты, фосфорной кислоты, минеральных удобрений, солей минеральных кислот, соды и щелочных продуктов. Во 2-м издании (1-е изд. — 1966 г.) отражены новейшие достижения отечественной и зарубежной технологии.

Учебное пособие предназначено для студентов химико-технологических и химических вузов и факультетов и может быть использовано инженерно-техническими работниками предприятий основной химической промышленности.

P  $\frac{31403-242}{050 (01)-77}$  35—78

6П7.2

Авторы: Позин М. Е., Копылев Б. А., Бельченко Г. В., Терещенко Л. Я., Орехов И. И., Дмитриевский Б. А., Зубов В. В.

Эта книга предназначена для студентов высших учебных заведений как пособие при расчетной работе по курсу «Технология неорганических веществ». Основная цель книги — привитие студентам навыков инженерного расчета.

Технологические расчеты, как известно, базируются на физико-химических принципах осуществления процессов и сводятся к их количественной интерпретации. Они включают вычисление выходов реакций и скоростей процессов, расчеты материальных и тепловых потоков, оптимизацию производственных режимов, определение размеров и числа аппаратов, а также расхода сырья, энергии и других производственных затрат и пр. Часть таких расчетов, например теоретическое вычисление равновесия реакций, расчет типовых аппаратов студенты выполняют в процессе общетехнической подготовки, при изучении курсов физической химии, процессов и аппаратов химической техники и некоторых других.

Поэтому основное содержание настоящего пособия — материальные и тепловые расчеты (балансы) производственных процессов или их отдельных элементов, а также расчеты некоторых производственных аппаратов, не относящихся к типовой химической аппаратуре. Расчеты составлены в соответствии с действующей программой курса технологии неорганических веществ и охватывают основные разделы этого курса (серная кислота, синтез аммиака и азотная кислота, фосфорная кислота, минеральные удобрения, кальцинированная и каустическая сода).

Со времени выхода в свет первого издания этой книги прошло более десяти лет. За это время произошли существенные изменения как в промышленной технике, так и в методах инженерных расчетов. В соответствии с этим второе издание книги заново переработано. В нем отражены как новейшие достижения отечественной и зарубежной технологии, так и новые приемы расчетов.

В последние годы в инженерных расчетах стали широко использовать цифровые вычислительные машины. Однако

применение вычислительной техники не освобождает инженера от выполнения в общем виде схемы расчета. Эта часть вычислительной работы и представлена в настоящем пособии на нескольких примерах с использованием ЭЦВМ. Аналогично могут быть выполнены и расчеты других процессов. С целью облегчения такой задачи в Приложении приведено краткое изложение языка программирования АЛГОЛ-60.

Для расчетов приняты размерности величин в международной системе единиц «СИ». Однако в некоторых случаях авторы вынуждены были использовать и применявшуюся до настоящего времени техническую систему единиц. Необходимость этого продиктована тем, что многие величины (например, значения констант равновесия реакций и др.) приведены в справочниках только в технической системе единиц. Когда это представлялось возможным, был сделан соответствующий пересчет и во всех таких случаях результаты расчетов продублированы в системе «СИ». Таблица перевода размерностей приведена в Приложении.

Приводимые в расчетах объемы газов отнесены к нормальным условиям (273 К,  $1,013 \cdot 10^5$  Па), если не сообщаются параметры состояния газа. Это замечание касается всех величин, в которые входит объем газа — объемной теплоемкости, объемной скорости и др. Там, где нет специальной оговорки, состав газов приведен в объемных, а твердых и жидких веществ — в массовых процентах.

Авторы благодарны Владимиру Васильевичу Печковскому и Владимиру Николаевичу Белову за полезные замечания по рукописи этой книги.

Мы будем также благодарны за все замечания, направленные на дальнейшее ее улучшение.

*Авторы*

## СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ. СОСТАВ ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### § 1. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ

Масса (в г) смеси  $n$  газообразных компонентов, имеющих объемы  $v_1, v_2 \dots v_n$  и молекулярные массы  $M_1, M_2 \dots M_n$  равна

$$\left( v_1 \frac{M_1}{22,4} + v_2 \frac{M_2}{22,4} + \dots + v_n \frac{M_n}{22,4} \right) = \sum_1^n v \frac{M}{22,4}$$

где 22,4 л — объем 1 моль вещества в газообразном состоянии при 273 К и 101,32 кПа (0 °С и 760 мм рт. ст.)\*.

Так как объем смеси

$$V = v_1 + v_2 + \dots + v_n$$

то 1 дм<sup>3</sup> ее имеет массу:

$$\begin{aligned} \frac{v_1 (M_1/22,4) + v_2 (M_2/22,4) + \dots + v_n (M_n/22,4)}{v_1 + v_2 + \dots + v_n} &= \\ &= \frac{\sum_1^n v (M/22,4)}{V} \end{aligned}$$

Средняя молекулярная масса  $M$  газовой смеси (при аддитивности ее свойств) равна:

$$M = 22,4 \frac{\sum_1^n v (M/22,4)}{V} = \frac{v_1 M_1 + v_2 M_2 + \dots + v_n M_n}{v_1 + v_2 + \dots + v_n}$$

Если  $p_1, p_2 \dots p_n$  — парциальные (частные) давления компонентов смеси, то общее давление газовой смеси  $P$  равно:

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

---

Молекулярный объем некоторых газов отклоняется от 22,4. Однако для технических расчетов вполне можно пользоваться этим значением.

Очевидно

$$p_1 = \frac{Pv_1}{V}; \quad p_2 = \frac{Pv_2}{V}; \quad p_n = \frac{Pv_n}{V}$$

и

$$p_1 : p_2 = v_1 : v_2; \quad \dots \quad p_1 : p_n = v_1 : v_n$$

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул; поэтому

$$p_1 : p_2; \quad \dots = v_1 : v_2; \quad \dots = \mu_1 : \mu_2; \quad \dots$$

где  $\mu$  — число молей.

Число молей компонента

$$\mu_1 = \frac{v_1}{\text{Объем 1 моль}}; \quad \mu_2 = \frac{v_2}{\text{Объем 1 моль}}$$

и т. д.

Концентрацию компонентов газовых смесей выражают чаще всего в объемных процентах. Объемная концентрация ( $v_1/V \cdot 100$ ) численно совпадает с долей парциального давления компонента ( $p_1/P \cdot 100$ ) и с его мольной концентрацией ( $\mu_1/\mu \cdot 100$ ).

Доли отдельного компонента  $i$  в газовой смеси равны, % массовые

$$A = \frac{v_i (M_i/22,4)}{\sum_{i=1} v_i (M_i/22,4)} \cdot 100 = \frac{M_i v_i}{M_1 v_1 + M_2 v_2 + \dots} \cdot 100 \quad (1.1)$$

объемные

$$v_i = \frac{g_i/M_i}{g_1/M_1 + g_2/M_2 + \dots} \cdot 100$$

Здесь  $g_i$  — массовое содержание  $i$ -го компонента в смеси.

Зависимость между давлением, объемом и температурой  $T$  (в К) вещества в газообразном состоянии определяется уравнением состояния газа (уравнением Менделеева—Клапейрона):

$$\text{для 1 моль газа } PV = RT$$

$$\text{для } n \text{ моль газа } PV = nRT = (G/M) RT.$$

Здесь  $G$  — масса газа;

$R$  — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К).

Если газ находится при одних условиях ( $P, T$ ) и необходимо определить его объем или массу при других условиях ( $P', T'$ ), то используют формулы:

$$\text{для пересчета объема } V_{P', T'} = \frac{V_{P, T} T P}{T' P'}$$

$$\text{для пересчета массы } G = \frac{V_{P, T} T' P M}{T P' \cdot 22,4}$$

При  $T = \text{const}$  парциальное давление  $p_{\text{нас}}$  насыщенного пара в газовой смеси вне зависимости от общего давления постоянно.

При 101,32 кПа и  $T$  К 1 моль газа или пара занимает объем 22,4 ( $T/273$ ) дм<sup>3</sup>. Если давление пара при этой температуре равно  $p_{\text{нас}}$ , то объем 1 моль равен:

$$22,4 \frac{T}{273} \frac{101,32 \cdot 10^3}{p_s}$$

Таким образом, масса 1 м<sup>3</sup> пара молекулярной массы  $M$  при температуре  $T$  и давлении  $p_{\text{нас}}$  равна, в г/м<sup>3</sup>:

$$G = \frac{1000 M}{22,4 \frac{T}{273} \frac{101,32 \cdot 10^3}{p_{\text{нас}}}} = 12 \cdot 10^{-2} \frac{M p_{\text{нас}}}{T} \quad (1.2)$$

Зная массовое содержание насыщенного пара в 1 м<sup>3</sup> смеси, можно вычислить его давление:

$$p_{\text{нас}} = \frac{1}{12 \cdot 10^{-2}} \frac{GT}{M} = 8,33 \frac{GT}{M}$$

Объем сухого газа вычисляют по формуле

$$V_{P, T_{\text{сух}}} = V_{P, T_{\text{вл}}} \frac{P - p_{\text{нас}, T}}{P}$$

где  $p_{\text{нас}, T}$  — давление насыщенного водяного пара при температуре  $T$ .

Приведение объемов сухого  $V_{(T, P)_{\text{сух}}}$  и влажного  $V_{(T, P)_{\text{вл}}}$  газов к нормальным условиям (н. у.) (273 К и 101,32 кПа) производят по формулам:

$$\begin{aligned} V_0 &= V_{(T, P)_{\text{сух}}} \frac{273}{T} \frac{P}{101,32 \cdot 10^3} = \\ &= V_{(T, P)_{\text{вл}}} \frac{273}{T} \frac{P}{101,32 \cdot 10^3} \frac{P - p_{\text{нас}, T}}{P} \end{aligned}$$

Формулой

$$V_{(T', P')_{\text{вл}}} = V_{(T, P)_{\text{вл}}} \frac{P - p_{\text{нас}, T} T'}{P' - p_{\text{нас}, T'} T}$$

пользуются для пересчета объема влажного газа, находящегося при  $P$  и  $T$ , к другим  $P'$  и  $T'$ , при условии, что с изменением температуры меняется и равновесное давление водяного пара.

Выражения для пересчета объемов газа в разных условиях аналогичны:

$$V_{(T', P')_{\text{вл}}} = V_{(T, P)_{\text{сух}}} \frac{P}{P' - p_{\text{нас}, T'}}; \quad V_{(T', P')_{\text{сух}}} = V_{(T, P)_{\text{сух}}} \frac{P}{P'} \frac{T}{T'}$$



Если давление водяного насыщенного пара при какой-либо температуре равно  $p_{\text{нас}}$ , а необходимо вычислить  $G_{\text{н. у}}$  — содержание его в  $1 \text{ м}^3$  газа при н. у., то используют уравнение (1.2), но в этом случае  $T$  не есть температура насыщения, а равна  $273 \text{ К}$ . Отсюда следует, что:

$$G_{\text{н. у}} = 4,396 \cdot 10^{-7} M p_{\text{нас}}$$

Давление насыщенного водяного пара, если известно его содержание в  $1 \text{ м}^3$  при н. у., вычисляют по формуле:

$$p_{\text{нас}} = 2,275 \cdot 10^6 \frac{G_{\text{н. у}}}{M}$$

Тогда, когда молекулы газов диссоциированы, уравнение состояния имеет вид:

$$PV = inRT = [1 + \alpha(m - 1)]nRT$$

Здесь  $i = n'/n = 1 + \alpha(m - 1)$  — поправка, равная отношению числа молей газа после диссоциации  $n'$  (с учетом недиссоциированных молекул газа и продуктов его распада) к числу молей газа до диссоциации  $n$ ;  $\alpha$  — степень диссоциации, равная отношению числа диссоциированных молекул к общему числу их до диссоциации;  $m$  — число частиц, на которое распадается одна молекула исходного газа.

Уравнение состояния для сжатого газа

$$PV = \xi RT$$

где  $\xi$  — коэффициент сжимаемости, вычисляемый по уравнению

$$\xi = \frac{PV}{RT} = \sigma \frac{273}{T}$$

( $\sigma$  — характеристический коэффициент).

Значения характеристического коэффициента в диапазоне давлений  $9,8 \cdot 10^6$  —  $9,8 \cdot 10^7$  Па ( $100$  —  $1000$  атм) и температур  $293$ — $473 \text{ К}$  могут быть определены по следующим уравнениям:

$$\text{для азота } \sigma = 0,801 + 1,269 \cdot 10^{-8}P + 4,33 \cdot 10^{-4}(T - 273)$$

$$\text{для водорода } \sigma = 0,990 + 7,352 \cdot 10^{-8}P + 3,76 \cdot 10^{-4} \times$$

$$\times (T - 273)$$

$$\text{для азото-водородной смеси } (3\text{H}_2 + \text{N}_2) -$$

$$\sigma = 0,973 + 8,341 \cdot 10^{-8}P + 3,81 \cdot 10^{-4}(T - 273)$$

для воздуха в пределах от  $19,6 \cdot 10^6$  до  $9,8 \cdot 10^7$  Па ( $200$ — $1000$  атм) —

$$\sigma = 0,767 + 1,231 \cdot 10^{-8}P + 4,32 \cdot 10^{-4}(T - 273)$$

**Пример 1.1.** Вычислить при н. у. массовый состав газовой смеси, содержащей [в % (об.)]:  $20 \text{ CO}_2$ ,  $30 \text{ O}_2$  и  $50 \text{ N}_2$ . Молекулярные массы (округленные):  $\text{CO}_2$  —  $44$ ;  $\text{O}_2$  —  $32$  и  $\text{N}_2$  —  $28$ .

*Решение.* Воспользуемся уравнением (I.1):

$$\text{CO}_2 \frac{44 \cdot 20}{44 \cdot 20 + 32 \cdot 30 + 28 \cdot 50} \cdot 100 = \frac{800}{3240} \cdot 100 = 27,2\%$$

$$\text{O}_2 \frac{32 \cdot 30}{44 \cdot 20 + 32 \cdot 30 + 28 \cdot 50} \cdot 100 = \frac{960}{3240} \cdot 100 = 29,6\%$$

$$\text{N}_2 \frac{28 \cdot 50}{44 \cdot 20 + 32 \cdot 30 + 28 \cdot 50} \cdot 100 = \frac{1400}{3240} \cdot 100 = 43,2\%$$

**Пример I.2.** Определить массовое содержание пара и объемный состав влажного воздуха при 293 К и  $101,32 \cdot 10^3$  Па. Давление насыщенного водяного пара при 293 К 2338,5 Па.

*Решение.* Воспользуемся формулой (I.2). В 1 м<sup>3</sup> воздуха при 293 К содержится водяного пара:

$$\text{по массе } G = 12 \cdot 10^{-2} \frac{18 \cdot 2338,5}{293} = 17,24 \text{ г}$$

$$\text{по объему } \frac{17,24}{18} \cdot \frac{22,4 \cdot 100}{1000} = 2,15\% \text{ (} 0,0215 \text{ м}^3 \text{)}$$

Содержание сухого воздуха:  $100 - 2,15 = 97,85\%$  (об.) или  $0,9785 \text{ м}^3$ .

## § 2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

### Единицы концентраций

Концентрацию раствора выражают:

массовыми процентами — числом граммов вещества, растворенного в 100 г раствора;

массовыми отношениями — числом граммов вещества, растворенного в 100 (1000) г растворителя;

объемно-массовыми отношениями или объемными процентами — числом граммов вещества, растворенного в 100 (1000) см<sup>3</sup> раствора;

молярными отношениями — числом молей вещества, растворенного в 100 (1000) моль растворителя;

атомными или ионными процентами — числом грамм-атомов или грамм-ионов вещества, растворенного в 100 г-ат или 100 г-ион раствора [массой атомов (ионов) в 100 г раствора];

молярными процентами — числом молей вещества, растворенного в 100 моль раствора;

ион-эквивалентными процентами [% (ион-экв.)] — числом ион-эквивалентов, приходящихся на 100 ион-экв. растворенных веществ (сухого остатка раствора); число ионов вещества при этом относят порознь к сумме катионов и анионов, а количество растворителя выражают в молях;

мольно-объемными или мольно-массовыми единицами — числом молей вещества, растворенного в 1000 см<sup>3</sup> раствора (молярность раствора) или в 1000 г растворителя (моляльность раствора)\*;

эквивалентно-объемными единицами — числом грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1000 см<sup>3</sup> раствора (нормальность раствора, н.); иногда эквивалентно-объемную концентрацию выражают в нормальных делениях (н. д.). Одно нормальное деление равно 1/20 г-эquiv вещества в 1 л раствора;

эквивалентными процентами — числом грамм-эквивалентов вещества, приходящегося на 100 г-эquiv массы растворенных веществ, т. е. сухого остатка раствора [% (эquiv.)]. Аналогично в мольных процентах — числом молей вещества, приходящегося на 100 моль массы растворенных веществ, т. е. сухого остатка раствора [% (мол.)]; в обоих случаях количество растворителя выражают в молях на 100 моль (или 100 г-эquiv) сухого остатка раствора.

### Пересчет состава раствора

Если состав раствора задан в массовых процентах  $A$ , то число килограммов вещества, содержащегося в 100 кг растворителя  $B$ , находят по формуле:

$$B = \frac{100A}{100 - A} \quad (I\ 3)$$

Формула

$$A = \frac{100B}{100 + B} \quad (I\ 4)$$

служит для обратного пересчета.

Когда в растворе присутствуют несколько веществ, то вместо величин  $A$  и  $B$  в формулы (I.3) и (I.4) подставляют суммы концентраций  $\sum A_i$  и  $\sum B_i$  веществ в растворе:

$$B = \frac{100A_i}{100 - \sum A_i} \text{ и } A_i = \frac{100B_i}{100 - \sum B_i} \quad (I\ 5)$$

В 1 м<sup>3</sup> раствора с концентрацией  $A\%$  (масс.) вещества содержится

$$C_v = \frac{A\rho}{100} \quad (I.6)$$

килограммов этого вещества ( $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>).

---

\* Раствор, содержащий в 1000 см<sup>3</sup> 1 моль растворенного вещества, называется молярным. Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя, называется моляльным.

Приводим формулы для пересчета концентрации, выраженной в массовых процентах  $A$ , в концентрацию:

мольно-массовую (моляльную)  $m$  (кмоль/1000 кг растворителя) —

$$m_i = \frac{1000A_i}{M_i(100 - \sum A_i)} = 10 \frac{B_i}{M_i}$$

мольную  $n$  (кмоль/1000 кмоль растворителя) —

$$n_i = \frac{A_i M_p}{M_i (100 - \sum A_i)} \cdot 1000 = \frac{10 M_p}{M_i} B_i \quad (I.7)$$

мольно-объемную  $C$  (молярную) (кмоль/м<sup>3</sup> раствора) —

$$C = \frac{A_i 1000}{M_i \cdot 100} \rho = \frac{10 A_i}{M_i} \rho$$

Здесь  $M_i$  и  $M_p$  — молекулярные массы вещества и растворителя.

Для перехода от выражения концентрации в единицах моляльности  $m$  к единицам нормальности  $C_{э}$  (кг-экв/л м<sup>3</sup> раствора) пользуются формулой

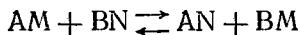
$$C_{э_i} = \frac{m_i a_i \rho}{\sum M_i m_i + 1000}$$

где  $a_i$  — число эквивалентов в одной молекуле.

Концентрацию растворенного вещества, выраженную в единицах нормальности (кг-экв/л м<sup>3</sup> раствора,  $C_{э}$ ), можно пересчитать в мольно-процентную концентрацию (кмоль/1000 кмоль раствора,  $N$ ) по соотношению:

$$N = \frac{100 (C_{э_i} / a_i)}{(C_{э_i} / a_i) + \frac{\rho - \sum M_i (C_{э_i} / a_i)}{M_p}}$$

Пересчет состава многокомпонентного водно-солевого раствора, выраженного в килограмм-эквивалентах ионов, на концентрацию, выраженную в килограмм-эквивалентах отдельных солей, производят при допущении, что в растворе действительно присутствуют те или иные соли. Между солями в четверной водной взаимной системе существует равновесие:



Отсюда:

$$[A] + [B] = [M] + [N]$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[M]$  и  $[N]$  — концентрации ионов.

Состав раствора в грамм-эквивалентах солей может быть представлен следующими четырьмя вариантами:

$$[AM] = [M]; [BN] = [B] \text{ и } [AN] = [A] - [M] = [N] - [B]$$

$$[AM] = [A]; [BN] = [N] \text{ и } [BM] = [B] - [N] = [M] - [A]$$

$$[AN] = [N]; [BM] = [B] \text{ и } [AM] = [A] - [N] = [M] - [B]$$

$$[AN] = [A]; [BM] = [M] \text{ и } [BN] = [B] - [M] = [N] - [A]$$

В зависимости от соотношения ионов, обычно только две из этих комбинаций приводят к решению, соответствующему физическому смыслу задачи.

**Пример 1.3.** Имеется раствор, 100 кг которого содержит [в % (масс.)]: 10,0 KCl; 36,5 NH<sub>4</sub>Cl и 53,5 H<sub>2</sub>O. Плотность раствора 1250 кг/м<sup>3</sup>. Выразить состав раствора:

в массовых отношениях, т. е. в кг/100 кг H<sub>2</sub>O;

в массово-объемной концентрации, т. е. в кг/1 м<sup>3</sup> раствора;

в мольных отношениях, т. е. в кмоль/1000 кмоль H<sub>2</sub>O;

в мольных процентах, т. е. в кмоль/100 кмоль массы растворенных веществ (сухого остатка раствора);

в ионных (или атомных) процентах;

в ион-эквивалентных процентах.

*Решение.* Воспользуемся приведенными выше формулами, а также (когда это удобно) — пропорциями, устанавливаемыми из основных определений.

Вычислим *массовые отношения* по формуле (1.5), определив вначале:

$$\text{сумму солей в 100 кг раствора } \sum A_i = 10 + 36,5 = 46,5 \text{ кг}$$

$$\text{воды в 100 кг раствора } 100 - \sum A_i = 100 - 46,5 = 53,5 \text{ кг}$$

Тогда количества KCl и NH<sub>4</sub>Cl в 100 кг H<sub>2</sub>O, кг:

$$\text{KCl } \frac{10 \cdot 100}{100 - 46,5} = 18,7 \text{ и } \text{NH}_4\text{Cl } \frac{36,5 \cdot 100}{100 - 46,5} = 68,2$$

*Массово-объемную концентрацию* найдем по формуле (1.6):

масса 1 м<sup>3</sup> раствора 1250 кг

концентрации KCl и NH<sub>4</sub>Cl в 1 м<sup>3</sup> раствора —

$$\text{KCl } (10 \cdot 1250)/100 = 125 \text{ кг/м}^3 \text{ и } \text{NH}_4\text{Cl } (36,5 \cdot 1250)/100 = \\ = 456,2 \text{ кг/м}^3$$

Для проверки вычисляем содержание в растворе воды; оно равно:

$$(53,5 \cdot 1250)/100 = 668,8 \text{ кг/м}^3$$

Затем находим сумму:

$$\sum = 125 + 456,2 + 668,8 = 1250 \text{ кг}$$

Пересчет на *молярные отношения*.

Молекулярные массы:  $\text{KCl} - 74,6$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 53,5$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 18$ .

Выше найдено, что 100 кг  $\text{H}_2\text{O}$  содержит 18,7 кг  $\text{KCl}$  и 68,2 кг  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Число кмоль:

солей  $\text{KCl} \quad 18,7/74,6 = 0,25$  и  $\text{NH}_4\text{Cl} \quad 68,2/53,5 = 1,27$   
воды в 100 кг  $\text{H}_2\text{O} \quad 100/18 = 5,55$

В 1000 кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  содержится, кмоль:

$\text{KCl} \quad (0,25 \cdot 1000)/5,55 = 45$  и  $\text{NH}_4\text{Cl} \quad (1,27 \cdot 1000)/5,55 = 299$

Тот же результат получим, делая расчет по формуле (I.7):

$$\text{KCl} \quad \frac{10 \cdot 18 \cdot 1000}{74,6 (100 - 46,5)} = 45 \text{ кмоль и}$$

$$\text{NH}_4\text{Cl} \quad \frac{36,5 \cdot 18 \cdot 1000}{53,5 (100 - 46,5)} = 229 \text{ кмоль}$$

Пересчет на *молярные проценты*, т. е. на число кмоль, содержащихся в 100 кмоль сухого остатка раствора.

В 100 кг заданного раствора содержится кмоль:  $\text{KCl} - 0,25$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 1,27$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 5,55$ .

Сумма кмоль солей (сухого остатка раствора):  $0,25 + 1,27 = 1,52$ .

Следовательно, на 100 кмоль сухого остатка приходится, % (мол.):

$$\text{KCl} \quad (0,25 \cdot 100)/1,52 = 16,4 \text{ и } \text{NH}_4\text{Cl} \quad (1,27 \cdot 100)/1,52 = 83,6$$

или  $100 - 16,4 = 83,6$

Число кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  в 1 кмоль сухого остатка ( $m$ ) составит:  $5,55/1,52 = 3,65$  кмоль, т. е. 365 кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  на 100 кмоль солей сухого остатка.

Пересчет на *ионные (атомные)* проценты (в кг-ионах или кг-атомах на 100 кг раствора).

Число кмоль компонентов в 100 кг раствора:

$$\text{KCl} \quad 10/74,6 = 0,134; \quad \text{NH}_4\text{Cl} \quad 36,5/53,5 = 0,682;$$
$$\text{H}_2\text{O} \quad 53,5/18 = 2,97$$

Отсюда состав солевой массы раствора, выраженный в кг-ионах:

$$\text{K}^+ \dots 0,134; \quad \text{NH}_4^+ \dots 0,682; \quad \text{Cl}^- \dots 0,134 + 0,682 = 0,816$$

Масса отдельных ионов в 100 кг раствора, кг:

$$\text{K}^+ \dots 0,134 \cdot 39,1 = 5,24; \quad \text{NH}_4^+ \dots 0,682 \cdot 18,0 = 12,28;$$

$$\text{Cl}^- \dots 0,816 \cdot 35,46 = 28,94$$

Таким образом, концентрация раствора в % (ион. или ат.) (на 100 кг раствора):

$$5,24\% \text{ K}^+; \quad 12,28\% \text{ NH}_4^+; \quad 28,94\% \text{ Cl}^-$$

Пересчет на *ион-эквиваленты*. Абсолютные количества ионов и их соотношения (в долях единицы) вычисляем следующим образом.

Состав раствора в % (ион. или ат.):

5,24%  $K^+$ ; 12,28%  $NH_4^+$ ; 28,4%  $Cl^-$  и 2,97 кмоль  $H_2O$

Число эквивалентов, кион-моль:

$$K^+ \quad 5,24/(39,1 \cdot 1) = 0,134; \quad NH_4^+ \quad 12,28/18,1 = 0,682;$$

$$Cl^- \quad 28,94/(35,46 \cdot 1) = 0,816$$

Сумма катионов в 100 кг раствора равна 0,816 кион-моль. Отсюда ион-эквивалентная доля каждого иона

$$K^+ \quad 0,134/0,816 = 0,164; \quad NH_4^+ \quad 0,682/0,816 = 0,836$$

в ион-эквивалентных процентах:

$$K^+ \dots 16,4\%; \quad NH_4^+ \dots 83,6\%; \quad Cl^- \dots 100\%$$

Количество кмоль  $H_2O$  на 1 кмоль суммы сухих солей

$$\frac{2,97 \cdot 1}{0,134 + 0,682} = 3,64 \text{ кмоль}$$

Полученные значения могут быть использованы для выражения состава раствора в эквивалентах на 1 кмоль солей (сухого остатка)

$$K^+ \dots 0,164; \quad Cl^- \dots 1,0; \quad NH_4^+ \dots 0,836$$

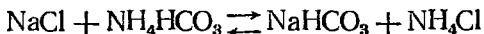
и

$$H_2O \dots 3,64 \text{ кмоль}$$

или в кмоль солей на 1000 кмоль  $H_2O$

$$KCl \dots 45; \quad NH_4Cl \dots 229; \quad H_2O \dots 1000$$

**Пример 1.4.** Состав раствора взаимной системы



в эквивалентах на 1000 кмоль  $H_2O$ :  $[Cl^-] = 137$ ;  $[HCO_3^-] = 9$ ;  $[Na^+] = 48$  и  $[NH_4^+] = 98$  кмоль. Требуется выразить состав этого раствора в килограммах солей на 1000 кг  $H_2O$ .

*Решение.* Подставляя исходные данные во второй вариант выражения состава [раствора, приведенный на стр. 12, найдем состав раствора в эквивалентах солей на 1000 кмоль  $H_2O$ :

$$[NH_4Cl] = [Cl] - [Na] = 137 - 48 = 89 \text{ кмоль};$$

$$[NaCl] = [Na] = 48 \text{ кмоль}; \quad [NH_4HCO_3] = 9 \text{ кмоль}$$

Затем находим массовую концентрацию раствора в килограммах солей на 1000 кг  $H_2O$ :

$$NH_4Cl \quad \frac{53,5 \cdot 89 \cdot 1000}{18 \cdot 1000} = 264,5 \text{ кг}; \quad NaCl \quad \frac{58,5 \cdot 48}{18} = 156 \text{ кг}$$

$$NH_4HCO_3 \quad \frac{79 \cdot 9}{18} = 39,5 \text{ кг}$$

### § 3. СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Состав твердых веществ и их смесей можно определять в тех же единицах концентраций, какие применяют для растворов. Однако в этом случае практически неудобны объемно-массовые, мольно-объемные и объемные единицы; поэтому их почти никогда не используют.

Обычно состав твердых материалов выражают в следующих единицах концентраций:

в массовых отношениях (мас/мас) или массовых процентах; мольно-массовых (число моль на единицу массы); мольных; атомных; эквивалентных.

Пересчет состава твердых материалов, выраженного в одних единицах концентраций, в другие производят теми же методами, как и для растворов (стр. 10 и сл.). Наиболее часто для твердых материалов приходится их молекулярный состав, т. е. записанный в виде тех или иных соединений, пересчитывать в массы (в проценты) этих соединений и обратно, а также пересчитывать их состав на безводный.

Пересчет состава влажного материала на сухое вещество и обратно производят следующим образом.

Обозначим через:

$P_w$  и  $P'_w$  — процентное содержание отдельных составных частей влажного материала, соответственно, для состава, приведенного и не приведенного к 100%;

$w$  — процентное содержание влаги в данном материале;  
 $\sum P'_w$  — общую сумму составных частей во влажном материале, в процентах, по анализу;

$P_{\text{сух}}$  — искомую величину процентного содержания отдельных составных частей сухого материала.

Формулы для расчета:

$$P_{\text{сух}} = \frac{100P_w}{100 - w}$$

$$P_{\text{сух}} = \frac{100^2 P'_w}{(100 - w) \sum P'_w} \quad (1.8)$$

$$P_w = \frac{P_{\text{сух}}}{100 - w} \cdot 100$$

**Пример 1.5.** Определить содержание воды и сульфата кальция в гипсе (двухводном сульфате кальция).

*Решение.* Молекулярную массу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , равную 172, принимаем за 100%. Водный гипс содержит, %:

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{2 \cdot 18}{172} \cdot 100 = 20,93$$

$$\text{CaSO}_4 \quad \frac{136}{172} \cdot 100 = 79,07$$



**Пример 1.6.** В состав алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$  входят по 1 кмоль  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Определить массовый процент  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюминате натрия.

*Решение.* Молекулярные массы составных частей алюмината натрия:  $\text{Na}_2\text{O} - 62$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 102$ .

Тогда содержания, %

$$\text{Na}_2\text{O} \quad \frac{62}{62 + 102} \cdot 100 = \frac{62}{164} \cdot 100 = 37,8$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad \frac{102}{164} \cdot 100 = 62,2$$

**Пример 1.7.** Апатито-нефелиновая руда, согласно анализу, содержит 20,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вычислить содержание в руде апатита и нефелина, если принять химическую формулу первого  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , второго  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , а вся  $\text{P}_2\text{O}_5$  в руде связана в виде апатита, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — в виде нефелина.

*Решение.*

Молекулярные массы:

apatита  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  1008,0;

нефелина  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  498,3

$\text{Al}_2\text{O}_3$  101,9;  $\text{P}_2\text{O}_5$  142,1

В 100 кг руды содержится, кг:

$$\text{apatита} \quad \frac{1008 \cdot 20,6}{142,1 \cdot 3} = 48,7 \text{ (48,7 \%)}$$

$$\text{нефелина} \quad \frac{498,3 \cdot 8}{101,9} = 39,1 \text{ (39,1 \%)}$$

Содержание в 100 кг руды других составных частей находим по разности:

$$100 - 48,7 - 39,1 = 12,2 \text{ кг}$$

**Пример 1.8.** Состав влажного магнетита: 0,08%  $\text{SiO}_2$ ; 0,01%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 40,16%  $\text{MgO}$ ; 0,36%  $\text{CaO}$ ; 6,24%  $\text{H}_2\text{O}$  и потери при прокаливании (п. п.) — 53,18% ( $\Sigma = 100,03\%$ ).

Пересчитать указанный состав на безводный.

*Решение.* Воспользуемся формулой (1.8):

$$\text{SiO}_2 \quad \frac{100^2 \cdot 0,08}{(100 - 6,24) \cdot 100,03} = 0,09 \%$$

$$\text{CaO} \quad \frac{100^2 \cdot 0,36}{(100 - 6,24) \cdot 100,03} = 0,38 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \frac{100^2 \cdot 0,01}{(100 - 6,24) \cdot 100,03} = 0,01 \%$$

$$\text{MgO} \quad \frac{100^2 \cdot 40,16}{(100 - 6,24) \cdot 100,03} = 42,82 \%$$

$$\text{п. п.} \quad \frac{100^2 \cdot 53,18}{(100 - 6,24) \cdot 100,03} = 56,70 \%$$

$$\Sigma = 100 \%$$

#### § 4. РАЗБАВЛЕНИЕ И СМЕШЕНИЕ РАСТВОРОВ И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ

Количественные соотношения, устанавливающиеся при разбавлении растворов водой, смешении растворов, газов или твердых материалов различных концентраций можно найти на основании материального баланса. Для случая смешения двух растворов одного вещества этот баланс представляется в виде следующего уравнения

$$GC = G_1C_1 + G_2C_2$$

где  $G$  — количество смешанного раствора с концентрацией  $C$ ;

$G_1$  и  $G_2$  — количества смешиваемых растворов с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$ .

Из уравнения материального баланса определяется любая из искомых величин, если заданы остальные. Например

$$\begin{aligned} G &= G_1 + G_2 \\ C &= \frac{G_1C_1 + G_2C_2}{G_1 + G_2} \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C}$$

Количества  $G_1$  растворяемого вещества (при  $C_1 = 100\%$ ) и растворителя  $G_2$  (при  $C_2 = 0$ ), необходимые для получения раствора концентрации  $C$  (в %):

$$G_1 = GC/100; \quad G_2 = G[(100 - C)/100]$$

Для разбавления  $G_1$  частей раствора с начальной концентрацией  $C_1$  (%) до требуемой концентрации  $C$  (%), необходимо растворителя (воды)  $G_2$  ( $C_2 = 0$ ):

$$G_2 = G_1(C_1/C - 1)$$

Количество кристаллогидрата  $G_1$ , которое следует растворить в 100 частях воды для получения раствора с концентрацией, в расчете на безводное вещество, равной  $C$  %:

$$G_1 = \frac{100C}{100 \frac{M}{M_k} - C}$$

Здесь  $M$  и  $M_k$  — молекулярные массы безводного вещества и кристаллогидрата.

Если  $C > 100 (M/M_k)$ , то получить раствор заданной концентрации из кристаллогидрата невозможно.

**П р а в и л о «к р е с т а».** Расчеты при разбавлении и смешении двух растворов или других веществ удобно производить

с помощью так называемого правила креста, наглядное представление о котором дает приводимая ниже схема:

$$\begin{array}{ccc} C_1 & \searrow & (C - C_2) \\ & C & \\ C_2 & \nearrow & (C_1 - C) \end{array}$$

В точке  $C$  пересечения прямых записывают содержание вещества в смешанном растворе (в смеси)  $C$  (в %). Содержание веществ в исходных смешиваемых растворах  $C_1$  и  $C_2$  (в %) указывают с левой стороны креста, причем  $C_1 > C_2$ . Разница  $C_1 - C$  соответствует количеству частей  $C_2$ %-ного раствора, необходимого для смешения с  $C - C_2$  частями  $C_1$ %-ного разбавляемого раствора.

При разбавлении раствора водою  $C_2 = 0$ .

**Пример 1.9.** В каком массовом соотношении следует смешать 40%- и 25%-ный растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , чтобы получить 30%-ный раствор?

*Решение.* В соответствии с правилом креста получаем:

$$\begin{array}{ccc} C_1 = 40 & \searrow & (C - C_2) = 30 - 25 = 5 \\ & C = 30 & \\ C_2 = 25 & \nearrow & (C_1 - C) = 40 - 30 = 10 \end{array}$$

Итак, для получения 30%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  следует смешать  $30 - 25 = 5$  масс. ч. 40%-ного раствора и  $40 - 30 = 10$  масс. ч. 25%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Искомое отношение равно 5 : 10 или 1 : 2.

**Пример 1.10.** Сколько нужно воды для разбавления 20%-ного раствора  $\text{NaNO}_3$  до 10%-ного?

*Решение.* Пользуясь правилом креста, получим:

$$\begin{array}{ccc} 20 & \searrow & (10 - 0) = 100 \\ & 10 & \\ 0 & \nearrow & (20 - 10) = 10 \end{array}$$

Для разбавления раствора в два раза необходимо добавлять к нему равное количество воды.

(Это ясно априори и наглядно иллюстрирует применение правила креста.)

**Пример 1.11.** Какой концентрации  $C$  получается раствор нитрата калия после смешения 5 масс. ч. 40%-ного раствора с 10 масс. ч. 25%-ного его раствора?

*Решение.* По правилу креста находим:

$$\begin{array}{ccc} 40 & \searrow & (C - 25) = 5 \\ & C & \\ 25 & \nearrow & (40 - C) = 10 \end{array}$$

Решая любое из правых равенств, находим значение  $C = 30\%$ .

При смешении двух кислот различной концентрации или кислоты с водой расчет производят аналогично. Для приготовления растворов серной кислоты с применением олеума расчет ведут также на основе материального баланса моногидрата (стр. 17).

**Пример 1.12.** Какой крепости получается кислота, если смешивают 2350 кг 90%-ной  $H_2SO_4^*$  и 1150 кг 75%-ной  $H_2SO_4$ ?

*Решение.* По формуле (1.9) находим:

$$C = \frac{90 \cdot 2350 + 75 \cdot 1150}{2350 + 1150} = 85\%$$

**Пример 1.13.** В каком соотношении следует смешать кислоты, содержащие 42 и 98%  $H_2SO_4$ , чтобы приготовить кислоту концентрацией 92,5%  $H_2SO_4$ ?

*Решение.* По правилу креста

$$\begin{array}{ccc} 98 & \searrow & 50,5 \\ & 92,5 & \\ 42 & \nearrow & 5,5 \end{array}$$

Следовательно, необходимо смешать 50,5 масс. ч. 98%-ной  $H_2SO_4$  и 5,5 масс. ч. 42%-ной  $H_2SO_4$ .

Смешение твердых материалов. Расчеты при составлении смесей из двух твердых веществ, например при смешении удобрений, ничем не отличаются от расчетов смешения газов и жидкостей.

**Пример 1.14.** Сколько хлористого калия (92% KCl) и сильвинита (22% KCl) необходимо смешать для получения калийной удобрительной соли, содержащей 30%  $K_2O$ ?

*Решение.* Пересчитаем предварительно концентрацию калия в удобрительной смеси, равную 30%  $K_2O$ , на процентное содержание KCl.

Из пропорции

$$K_2O/K_2Cl_2 = 30/x$$

находим:

$$x = \frac{30 [K_2Cl_2]}{[K_2O]} = \frac{30 \cdot 149,2}{94,2} = 47,5\%$$

Применяя правило креста, получим:

$$\begin{array}{ccc} 92 & \searrow & (47,5 - 22) = 25,5 \\ & 47,5 & \\ 22 & \nearrow & (92 - 47,5) = 44,5 \end{array}$$

Таким образом, для получения требуемой смеси необходимо взять 25,5 масс. ч. 92%-ного хлористого калия и 44,5 масс. ч. сильвинита.

\* Здесь и далее для краткости нами принята указанная форма записи вместо более правильной: 90%-ная серная кислота.

**Пример 1.15.** В каком соотношении следует смешать аммонизированный суперфосфат, содержащий 14%  $P_2O_5$  и 2,5% N, сульфат аммония, содержащий 21% N, и калийную соль (сильвинит, обогащенный хлористым калием), содержащую 42%  $K_2O$ , для получения смешанного удобрения с соотношением  $N:P_2O_5:K_2O$ , равным 2 : 2 : 1?

**Решение.** Для расчета смешения трех веществ (жидких или твердых) следует пользоваться треугольной диаграммой (рис. 1.1).

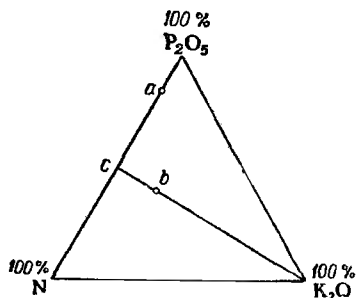


Рис. 1.1. Графический расчет смешения удобрений.

Для указанного примера вершины равностороннего треугольника соответствуют простым удобрениям, причем содержание в них питательных веществ —  $P_2O_5$ , N и  $K_2O$  — принимается за 100%. Фигуративные точки, лежащие на сторонах треугольника, соответствуют составу двойных, а точки внутри треугольника — составу тройных удобрений в пересчете на питательные вещества.

Вначале наносим на диаграмму точку *a*, соответствующую составу аммонизированного суперфосфата (отношение отрезка *Na* к  $P_2O_5a$

равно отношению содержания  $P_2O_5$  к N в аммонизированном суперфосфате, т. е. 14 : 2,5). Затем внутри треугольника отмечаем точку *b*, соответствующую составу смешанного удобрения, и проводим через вершину треугольника, отвечающую 100%  $K_2O$ , и точку *b* прямую линию до пересечения со стороной N —  $P_2O_5$  в точке *c*. Отношение длины отрезка *ac* к *cN* дает отношение количества сульфата аммония (в пересчете на 100% N) к количеству аммонизированного суперфосфата [в пересчете на 100% ( $P_2O_5 + N$ )]. Измерив отрезки, устанавливаем, что это отношение равно 7:10. Отношение длин отрезков *bc* и *bK<sub>2</sub>O* дает отношение количества калийной соли (в пересчете на 100%  $K_2O$ ) к сумме сульфата аммония и аммонизированного суперфосфата [в пересчете на 100% ( $N + P_2O_5$ )], это отношение равно 1:4. Из этих величин следует, что для получения смешанного удобрения заданного состава необходимо, чтобы исходные удобрения были взяты в соотношении

калийная соль (100%  $K_2O$ ) : сульфат аммония (100% N) :  
: аммонизированный суперфосфат [100% ( $P_2O_5 + N$ )]

равном

$$1 : \frac{47}{7+10} : \frac{4 \cdot 10}{7+10} = 1 : 1,65 : 2,35$$

Разделив последние числа на процентное содержание полезных питательных веществ в каждом из исходных удобрений,

получим массовое соотношение натуральных исходных удобрений в смеси:

$$\frac{1}{42} : \frac{1,65}{21} : \frac{2,35}{14 + 2,5} = 0,024 : 0,079 : 0,145$$

Приняв массу смеси ( $0,024 + 0,079 + 0,145 = 0,248$ ) за 100%, устанавливаем, что смешанное удобрение с заданным соотношением питательных веществ должно содержать 9,7% калийной соли, 31,9% сульфата аммония и 58,4% аммоизированного суперфосфата.

Эта же задача может быть решена аналитическим путем. Обозначим:

требуемое соотношение питательных веществ в смешанном удобрении  $N : P_2O_5 : K_2O = A : B : C$ ;

процентное содержание питательных веществ в смешанном удобрении  $a, b, c$ ;

процентные содержания в трех исходных удобрениях —  $a_1, b_1, c_1$ ;  $a_2, b_2, c_2$  и  $a_3, b_3, c_3$ ;

искомое процентное содержание исходных удобрений в смеси обозначим  $x, y, z$ .

Для вычисления шести неизвестных ( $a, b, c, x, y$  и  $z$ ) составляем шесть уравнений:

$$a = a_1 \frac{x}{100} + a_2 \frac{y}{100} + a_3 \frac{z}{100};$$

$$b = b_1 \frac{x}{100} + b_2 \frac{y}{100} + b_3 \frac{z}{100};$$

$$c = c_1 \frac{x}{100} + c_2 \frac{y}{100} + c_3 \frac{z}{100}$$

$$a/b = A/B; \quad a/c = A/C; \quad x + y + z = 100$$

В рассматриваемом примере заданы следующие величины:

$$A = 2; \quad a_1 = 2,5; \quad b_1 = 14; \quad c_1 = 0$$

$$B = 2; \quad a_2 = 21; \quad b_2 = 0; \quad c_2 = 0$$

$$C = 1; \quad a_3 = 0; \quad b_3 = 0; \quad c_3 = 42$$

Подставляя их в уравнения и решая систему уравнений, получим

$$a = 8,16 \quad b = 8,16 \quad c = 4,08$$

$$x = 58,32 \quad y = 31,96 \quad z = 9,72$$

т. е. тот же результат, который был получен с помощью треугольной диаграммы.

## СЕРНАЯ КИСЛОТА

### § 1. СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота обладает типичными свойствами сильных кислот, а также окислительным, водоотнимающим и сульфорирующим действием. Согласно ГОСТу 2184—67 выпускают: башенную кислоту, содержащую 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; контактную улучшенную — 92,5—94%; контактную техническую — 92,5% и олеум — серную кислоту с растворенным в ней серным ангидридом (18,5—24% свободной  $\text{SO}_3$ <sub>своб.</sub>).

Давление паров над водными растворами серной кислоты в зависимости от температуры может быть найдено по таблицам [30, с. 108, 109].

Температуры кристаллизации серной кислоты и олеума представлены на рис. II.1. Шесть максимумов соответствуют следующим соединениям:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ .

Теплоту разбавления (количество теплоты  $Q$ ) (в кДж/кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), выделяющуюся при растворении 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $n$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$ , вычисляют по формуле:

$$Q = \frac{n \cdot 74\,833}{n + 1,7983} \quad (\text{II.1})$$

Дифференциальную теплоту разбавления, т. е. тепловой эффект разбавления кислоты с начальным содержанием  $n_1$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до содержания  $n_2$  кмоль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , определяют по разности тепловых эффектов разбавления конечной ( $Q_2$ ) и исходной ( $Q_1$ ) кислот:

$$Q_2 - Q_1 = \frac{n_2 \cdot 74\,833}{n_2 + 1,7983} - \frac{n_1 \cdot 74\,833}{n_1 + 1,7983} \quad (\text{II.2})$$

Теплоту смешения двух кислот разной концентрации определяют по формуле

$$Q = Q_3(m_1 + m_2) - Q_1 m_1 - Q_2 m_2$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  — теплоты разбавления для исходных кислот, а  $Q_3$  — для конечной кислоты;  
 $m_1$  и  $m_2$  — количество 100%-ной  $H_2SO_4$  во взятых для смешения кислотах, кмоль.

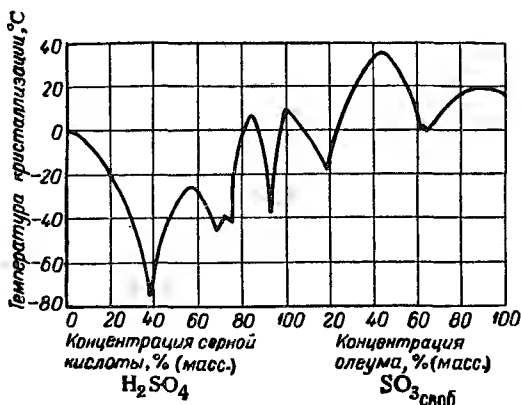


Рис. 11.1. Температура кристаллизации серной кислоты и олеума.

Тепловой эффект разбавления серной кислоты зависит от температуры; поэтому при более точных расчетах используют уравнение, позволяющее учесть поправку на температуру

$$H = \frac{2113M}{M + 0,2013} + \frac{2,99(t - 15)}{M + 0,062} \quad (11.3)$$

где  $H$  — теплота растворения серного ангидрида в воде, т. е. теплота образования кислоты из  $SO_3$  и  $H_2O$ , кДж/кг  $SO_3$ ;  
 $M$  — количество воды в серной кислоте, кг/кг  $SO_3$ ;  
 $t$  — температура, °C.

Значение  $M$  определяют по формуле

$$M = \frac{100 - C}{C_{SO_3}} \quad (11.4)$$

где  $C_{SO_3}$  — концентрация  $SO_3$  в серной кислоте, %.

Для вычисления теплоты разбавления моногидрата до любой концентрации необходимо, используя формулу (11.3), определить разность теплот образования 100%-ной  $H_2SO_4$  (из воды и серного ангидрида) и кислоты заданной концентрации.

Теплоту разбавления растворов серной кислоты определяют как разность  $\Delta H$  теплот разбавления 100%-ной  $H_2SO_4$  до конечной концентрации  $C_2$  и до начальной концентрации  $C_1$ :

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (11.5)$$

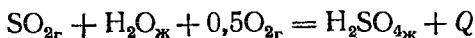
Теплота смешения кислот различной концентрации

$$Q_{см} = H_3 + 2113 - H_1 - H_2$$



где  $H_1$ ,  $H_2$  и  $H_3$  — теплоты разбавления 100%-ной  $H_2SO_4$  до концентраций исходных кислот ( $H_1$  и  $H_2$ ) и кислоты после смешения ( $H_3$ ).

Энтальпию образования серной кислоты по реакции



подсчитывают по уравнению

$$Q = Q_{H_2SO_4} - Q_{SO_{2г}} - Q_{H_2O_{ж}}$$

используя значения энтальпий образования исходных компонентов при 25 °С (в кДж/кмоль):

$SO_{2г}$ . . . . .	297,3
$H_2O_{ж}$ . . . . .	286,3
$H_2SO_{4ж}$ . . . . .	802

При 25 °С энтальпия образования  $H_2SO_{4ж}$  равна:

$$802 - (297,3 + 286,3) = 218,4 \text{ кДж/моль или}$$

$$(218,4 \cdot 1000)/98 = 2216 \text{ кДж/кг}$$

**Пример II.1.** Вертикальный цилиндрический сборник диаметром 3 м заполнен на 1,5 м 92%-ной  $H_2SO_4$ . Определить количество моногидрата в сборнике. Плотность 92%-ной кислоты при 20 °С 1824 кг/м<sup>3</sup>.

*Решение.*

Масса кислоты в натуре:  $0,785 \cdot 3^2 \cdot 1,5 \cdot 1824 = 19\,300$  кг.

Масса моногидрата:  $19,3 \cdot 0,92 = 17,8$  т.

**Пример II.2.** При 50 °С серная кислота имеет плотность 1600 кг/м<sup>3</sup>. Определить плотность этой кислоты при 20 °С и ее концентрацию.

*Решение.* Интерполируя литературные данные [1, с. 450], находим, что для заданной плотности поправка на 1 К соответствует 0,93.

При разности температур  $50 - 20 = 30$  К общая поправка составит:  $0,93 \cdot 30 = 28$ .

Следовательно, плотность кислоты при 20 °С равна:  $1601 + 28 = 1625$  кг/м<sup>3</sup>.

Этой плотности соответствует концентрация 71,6%  $H_2SO_4$  [1, с. 450).

**Пример II.3.** К 500 кг 90%-ной  $H_2SO_4$  прибавляют 25 кг  $H_2O$ . Определить повышение температуры кислоты.

*Решение.* Воспользуемся формулами (II.1) и (II.2), определив вначале:

концентрацию полученной кислоты —

$$\frac{500 \cdot 0,9}{500 + 25} \cdot 100 = 85,8\% \text{ } H_2SO_4$$

содержание воды в исходной кислоте —

$$n_1 = \frac{500 \cdot 0,1}{18} \Big| \frac{500 \cdot 0,9}{98} = \frac{2,8}{4,6} = 0,61 \text{ кмоль/кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4$$

содержание воды в кислоте после разбавления —

$$n_2 = \frac{500 \cdot 0,1 + 25}{18} \Big| \frac{500 \cdot 0,9}{98} = \frac{4,2}{4,6} = 0,9 \text{ кмоль/кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Теплоты разбавления моногидрата, кДж/кмоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$\text{до } 90\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad Q_1 = \frac{0,61 \cdot 74 \, 833}{0,61 + 1,7983} = 18897$$

$$\text{до } 85,8\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad Q_2 = \frac{0,9 \cdot 74 \, 833}{0,9 + 1,7983} = 24930,5$$

Дифференциальная теплота разбавления равна:

$$Q_2 - Q_1 = 24930,5 - 18897 = 6032,5 \text{ кДж/кмоль } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Так как количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равно 4,6 кмоль, то всего выделится теплоты:  $6032,5 \cdot 4,6 = 27749,5$  кДж.

Повышение температуры в результате разбавления составит

$$\frac{27749,5}{1,71(500 + 25)} = 30,9 \text{ К}$$

где 1,71 — теплоемкость 85,8%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кДж/(кг·К).

Воспользуемся формулами (II.3) и (II.5).

При 25 °С для кислот:

с начальной концентрацией  $\text{SO}_3$ , равной 73,5% —

$$M_1 = \frac{100 - 73,5}{73,5} = 0,36$$

с конечной концентрацией  $\text{SO}_3$ , равной 70% —

$$M_2 = \frac{100 - 70}{70} = 0,43$$

Далее:

$$H_1 = \frac{2113 \cdot 0,36}{0,36 + 0,2013} + \frac{2,99(25 - 15)}{0,36 + 0,062} = 1437,6 \text{ кДж/кг } \text{SO}_3$$

$$H_2 = \frac{2113 \cdot 0,43}{0,43 + 0,2013} + \frac{2,99(25 - 15)}{0,43 + 0,062} = 1508,5 \text{ кДж/кг } \text{SO}_3$$

При добавлении к 500 кг 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 кг  $\text{H}_2\text{O}$  выделяется [см. формулу (II.5)]:

$$(1508,5 - 1437,6) \cdot 500 \cdot 0,9 \frac{80}{98} = 26 \, 235 \text{ кДж}$$

Такое количество теплоты соответствует повышению температуры кислоты на:

$$\frac{26\,235}{1,71(500+25)} = 29,4 \text{ K}$$

Расчет теплот разбавления и смешения кислот упрощается, если использовать таблицы, приведенные в «Справочнике серно-кислотчика» [30].

**Пример II.4.** За 1 ч в смеситель поступает 3200 кг  $\text{SO}_{3\text{ж}}$  и 360 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Сколько теплоты следует отводить, чтобы температура вытекающего олеума была  $18^\circ\text{C}$ ?

*Решение.* Общее содержание  $\text{SO}_3$  в получаемом растворе

$$\frac{3200}{3200 \cdot 360} \cdot 100 = 98\%$$

что соответствует олеуму с концентрацией  $\sim 45\% \text{SO}_{3\text{своб}}$ .

Интерполируя литературные данные [30, с. 115], находим, что при образовании 45%-ного олеума смешением жидкого серного ангидрида с водой на 1 кг  $\text{SO}_3$  выделится 645,3 кДж. Из смесителя следует отводить:

$$645,3 \cdot 3200 = 2\,064\,832 \text{ кДж/ч}$$

**Пример II.5.** За 1 ч в смеситель поступает 1000 кг олеума, содержащего 20%  $\text{SO}_{3\text{своб}}$  (104,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и 500 кг 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при начальной температуре компонентов  $100^\circ\text{C}$ . Сколько тепла выделяется в смесителе?

*Решение.* Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в полученной смеси:

$$\frac{(1000 \cdot 1,045 + 500 \cdot 0,9)}{1000 + 500} \cdot 100 = 100\%$$

Количество воды:

$$\text{в } 1000 \text{ кг олеума } (1000 - 1000 \cdot 0,8531) = 147 \text{ кг;}$$

$$\text{в } 500 \text{ кг кислоты } (500 - 500 \cdot 0,7347) = 132,5 \text{ кг}$$

(0,8531 и 0,7347 — содержание  $\text{SO}_{3\text{общ}}$  в олеуме и кислоте).

Содержание воды в смеси:  $147 + 132,5 = 279,5 \text{ кг}$ .

По литературным данным [30, с. 122] теплоты образования 20%-ного олеума, 90 и 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равны 6419,1; 4353,4 и 5845 кДж/кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Общее количество теплоты, выделившейся при смешении, равно:

$$5845 \cdot 279,5 - (6419,1 \cdot 147 + 4353,4 \cdot 132,5) = 1\,633\,691 - \\ - (933\,604,8 + 5\,768\,262) = 123\,260 \text{ кДж}$$

**Пример II.6.** В смесителе за 1 ч 20 т 75%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавляют водой до концентрации 68%. Определить тепловое напряжение холодильных элементов в смесителе, если температуру вытекающей кислоты поддерживают на уровне  $25^\circ\text{C}$ .

*Решение.* Используя литературные данные [30, с. 126], находим:

$$20\,000 \cdot 0,75 (471,8 - 406) = 987\,000 \text{ кДж/ч}$$

**Пример II.7.** Для получения 75%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 т 95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавляют 40%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сколько при этом выделится теплоты?

*Решение.* Количества, кг:

$$\text{добавляемой 40\%-ной кислоты } \frac{1000 \cdot (0,95 - 0,75)}{0,75 - 0,40} = 571,4$$

получаемой 75%-ной кислоты  $1000 + 571,4 = 1571,4$   
Энтальпии образования кислот, кДж:

95%-ной	.....	$1\,000 \cdot 0,95 \cdot 92,2 = 87\,571$
40%-ной	.....	$571,4 \cdot 0,4 \cdot 660,8 = 151\,024$
75%-ной	.....	$1571,4 \cdot 0,75 \cdot 406 = 478\,491$

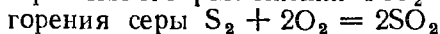
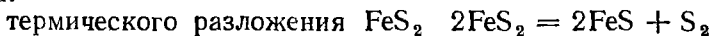
Количество выделившейся теплоты:

$$478\,491 - (87\,571 + 151\,024) = 239\,896 \text{ кДж}$$

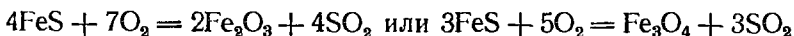
## § 2. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА

### Обжиг колчедана

В Советском Союзе в настоящее время наиболее распространенным сырьем для производства сернистого газа являются серный колчедан и сера. Процесс горения колчедана складывается из стадий:



окисления FeS, которое суммарно может быть описано уравнениями —

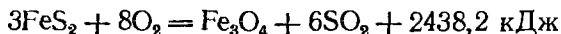


Окончательно горение колчедана представляют общими уравнениями:

при образовании окиси железа —



при образовании закись-окиси железа —



Выходящие из печей обжига колчедана газы содержат 10—15% (об.)  $\text{SO}_2$  и ~0,5% (об.)  $\text{SO}_3$ . Сера выгорает из колчедана не полностью и в огарке остается небольшое количество неразложившегося колчедана. В огарок переходят также сопровождающие колчедан примеси ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и др.).

Выход огарка  $x$ , в долях единицы

$$x = \frac{C_{S_{\text{теор}}} - (1 - a) C_{S_{\text{факт}}}}{C_{S_{\text{теор}}} - (1 - a) C_{S_{\text{ог}}}} \quad (\text{II } 7)$$

где  $C_{S_{\text{теор}}}$  — теоретическое содержание серы в сырье (в основном минерале), %;

$C_{S_{\text{факт}}}$  — фактическое содержание серы в сухом сырье, %;

$C_{S_{\text{ог}}}$  — содержание серы в огарке, %;

$a$  — теоретический выход огарка (при полном выгорании серы) в долях единицы.

Разделив числитель и знаменатель формулы (II.7) на  $(1 - a)$  и подставив значения  $C_{S_{\text{теор}}}$  и  $a$ , получим для различного сырья следующие расчетные формулы:

Сырье	Реакция горения	$C_{S_{\text{теор}}}$	$a$	Формула
Колчедан . . . . .	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 =$	53,46	0,67	$x = \frac{160 - C_{S_{\text{факт}}}}{160 - C_{S_{\text{ог}}}}$
	$= 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$			
	$3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 =$	53,46	0,64	$x = \frac{148 - C_{S_{\text{факт}}}}{148 - C_{S_{\text{ог}}}}$
	$= \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$			
Пирротин . . . . .	$4\text{Fe}_7\text{S}_8 + 53\text{O}_2 =$	39,62	0,86	$x = \frac{283 - C_{S_{\text{факт}}}}{283 - C_{S_{\text{ог}}}}$
	$= 14\text{Fe}_2\text{O}_3 + 32\text{SO}_2$			
Цинковая обман- ка . . . . .	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 =$	32,49	0,83	$x = \frac{191 - C_{S_{\text{факт}}}}{191 - C_{S_{\text{ог}}}}$
	$= 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$			

При обжиге углистого колчедана выход огарка может быть подсчитан по формуле

$$x = \frac{160 - C_{S_{\text{факт}}} - 1,6C_{\text{C}}}{160 - C_{S_{\text{ог}}}}$$

где  $C_{\text{C}}$  — содержание углерода в сухом колчедане, %.

Количество выгоревшей серы [в % (масс.)]:

$$C_{S_{\text{выг}}} = C_{S_{\text{факт}}} - x C_{S_{\text{ог}}} \quad (\text{II.8})$$

Степень использования серы при обжиге, в %:

$$\eta = (C_{S_{\text{выг}}} / C_{S_{\text{факт}}}) \cdot 100$$

Потери серы с огарком, в процентах по отношению к сере, загруженной в печь:

$$A = x (C_{S_{\text{ог}}} / C_{S_{\text{факт}}}) \cdot 100$$

Объем (в м<sup>3</sup>) воздуха  $V_{\text{возд}}$  (сухого, при нормальных условиях — н. у.), который необходимо подать в печь на обжиг 1 т сухого сернистого сырья, подсчитывают по формуле

$$V_{\text{возд}} = \left[ \frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 7(m-1) \right] C_{\text{S}_{\text{выг}}} \quad (\text{II.9})$$

где  $m$  — стехиометрическое отношение числа молекул кислорода к числу молекул двуокиси серы (по уравнению реакции);

$C_{\text{SO}_2}$  — заданная концентрация двуокиси серы в обжиговом газе, % (об.).

Как правило, содержание двуокиси серы в обжиговом газе задают заранее. Однако оно может быть подсчитано по заданному коэффициенту избытка воздуха  $a$  с учетом используемого сырья и типа печи. Коэффициент  $a$  равен отношению количества фактически затраченного воздуха к теоретически необходимому

$$a = \frac{n}{mC_{\text{SO}_2}} + \frac{n(m-1)}{100} \quad (\text{II.10})$$

где  $n$  — содержание кислорода в воздухе, % (об.).

Ниже приведены формулы для расчета объема воздуха, необходимого для обжига 1 т сухого сырья и для получения 1 т кислоты (моногидрата) для разных видов сырья:

Сырье	Реакция горения	Объем воздуха, м <sup>3</sup> /т	
		для обжига сырья	для получения H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Колчедан . . . . .	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	1,375 $\left( \frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 2,625 \right) C_{\text{S}_{\text{выг}}}$	$\frac{22\ 860}{C_{\text{SO}_2}} + 86$
Сера . . . . .	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	1 $\frac{700}{C_{\text{SO}_2}} C_{\text{S}_{\text{выг}}}$	$\frac{22\ 860}{C_{\text{SO}_2}}$
Цинковая обманка . . . . .	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	1,5 $\left( \frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 3,5 \right) C_{\text{S}_{\text{выг}}}$	$\frac{22\ 860}{C_{\text{SO}_2}}$

Объем обжигового газа (при н. у.), получаемого на 1 т сжигаемого сырья:  
при отсутствии SO<sub>3</sub> в газе

$$V_r = 700C_{\text{S}_{\text{выг}}}/C_{\text{SO}_2} \quad (\text{II.11})$$

при наличии SO<sub>3</sub> в газе

$$V_r = \frac{700C_{\text{S}_{\text{выг}}}}{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{SO}_3}} \quad (\text{II.12})$$

В расчете на 1 т  $H_2SO_4$  объем обжигового газа при н. у. равен:

при отсутствии  $SO_3$  в газах  $V_r = 22\ 860/C_{SO_2}$ ,

при наличии  $SO_3$  в газе  $V_r = \frac{22\ 860}{C_{SO_2} + C_{SO_3}}$

[ $C_{SO_3}$  — содержание  $SO_3$  в обжиговом газе, % (об.)].

Соотношение между содержанием кислорода и содержаниями сернистого и серного ангидридов в обжиговом газе имеет вид:

$$C_{O_2} = n - \left[ m - \frac{n(m-1)}{100} \right] C_{SO_2} - \left[ m + 0,5 \frac{n-(m-0,5)}{100} \right] C_{SO_3} \quad (II.13)$$

Ниже приведены формулы для вычисления содержания кислорода в обжиговом газе для разных видов сырья:

Сырье	Реакция горения	Формула
Колчедан . . . . .	$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$	$C_{O_2} = 21 - 1,296C_{SO_2}$
Сера . . . . .	$S + O_2 = SO_2$	$C_{O_2} = 21 - 1,395C_{SO_2}$
Цинковая обманка . . . . .	$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$	$C_{O_2} = 21 - 1,395C_{SO_2}$
Сероводород . . . . .	$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$	$C_{O_2} = 21 - 1,395C_{O_2}$

Согласно уравнению (II.6) реакции обжига колчедана теплота горения  $FeS_2$  составляет:

$$\frac{3415,7 \cdot 1000}{4 \cdot 120} = 7120 \text{ кДж/кг}$$

Тепловой эффект горения твердой серы согласно уравнению

$$S_{тв} + O_{2r} = SO_{2r} + 297 \text{ кДж/моль}$$

составляет 9260 кДж/кг.

Ниже приведены формулы для определения количества теплоты, выделяющейся при сжигании 1 кг сухого сырья (с учетом количества выгоревшей серы):

Сырье	Реакция горения	Количество теплоты, кДж/кг сырья
Колчедан . . . . .	$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$	$133,2C_{\text{ВЫГ}}$
	$3FeS_2 + 8O_2 = Fe_3O_4 + 6SO_2$	$126,5C_{\text{ВЫГ}}$
Углистый колчедан . . . . .	$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$	$133,2C_{\text{ВЫГ}} +$
	$C + O_2 = CO_2$	$+337,7C_{\text{ВЫГ}}$
Сера . . . . .	$S + O_2 = SO_2$	$92,6C_{\text{ВЫГ}}$
Цинковая обманка . . . . .	$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$	$146,5C_{\text{ВЫГ}}$

Теоретическая температура горения колчедана равна

$$t = \frac{Q}{V_r C_r + C_{ог} C_{ог}}$$

где  $Q$  — общее количество теплоты, выделившейся при горении колчедана, а также вносимой в печь колчеданом и воздухом, кДж/кг;

$V_r$  — объем обжигового газа, полученного при сжигании 1 т колчедана, м<sup>3</sup>;

$C_r$  — теплоемкость газа, кДж/(м<sup>3</sup>·К);

$G_{ог}$  — масса огарка, кг;

$C_{ог}$  — теплоемкость огарка, кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Поскольку количество теплоты, поступающей в печь с колчеданом и воздухом, составляет 2—3% от количества теплоты реакции обжига, а с огарком выносится 3—5% всей теплоты, постольку можно определить теоретическую температуру горения колчедана по приближенной формуле

$$t = Q_p / V_r C_r$$

где  $Q_p$  — теплота реакции горения колчедана, кДж/т.

Практическая температура горения колчедана ниже рассчитываемой и определяется условиями обжига: часть теплоты отдается стенками печи в окружающее пространство (в зависимости от конструкции печи 5—30% от прихода), а часть отводят охлаждающими агентами (водой или воздухом).

Для пересчета расхода натурального колчедана на 1 т 100%-ной  $H_2SO_4$  в условный 45%-ный колчедан количество натурального колчедана следует умножить на коэффициент  $K$ , определяемый по формуле

$$K = \frac{C_s (100 - C_{H_2O})}{45 \cdot 100}$$

где  $C_s$  и  $C_{H_2O}$  — содержания серы и влаги в колчедане, %.

Производительность  $B$  (в т/сут) печей для обжига колчедана (в пересчете на 45%-ный) определяют по следующим формулам: полочная печь (типа ВХЗ)  $B = qF/1000$

$q$  — интенсивность печи, равная 200—250 кг колчедана, сжигаемого на 1 м<sup>2</sup> пода в сутки;  $F$  — площадь всех рабочих подов печи, м<sup>2</sup>];

печи пылевидного обжига

$$B = qV/1000 \quad (II\ 14)$$

$q$  — интенсивность печи, равная 800—1000 кг/(м<sup>3</sup>·сут);  $V$  — объем печи, м<sup>3</sup>];

печи для обжига колчедана в кипящем слое \*  $B = qF$   
 $q$  — интенсивность печи, равная 9—10 т/(м<sup>2</sup>·сут);  $F$  — площадь решетки, м<sup>2</sup>].

При сжигании серы в форсуночных и циклонных печах производительность подсчитывают по формуле:

$$B = RV24/1000g$$

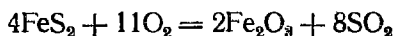
\* Подробнее см. стр. 44 и сл.



[ $R$  — тепловое напряжение, равное 0,3—0,4 для форсуночной печи и 8—16 мДж/(м<sup>2</sup>·ч) для циклонной печи;  $V$  — объем печи, м<sup>3</sup>;  $g$  — тепловой эффект сгорания серы, кДж/кг S].

**Пример II.8.** Определить выход огарка при обжиге колчедана, содержащего 45% S, если сера выгорает полностью.

*Решение.* Уравнение горения пирита



показывает, что из 1 кг чистого пирита получается огарка:

$$(2 \cdot 160) / (4 \cdot 120) = 0,667 \text{ кг}$$

В 1 кг колчедана, содержащем 45% S, находится  $\text{FeS}_2$ :

$$(0,45 \cdot 120) / 64 = 0,844 \text{ кг или } 84,4\%$$

Остальные  $100 - 84,4 = 15,6\%$  составляют примеси; условно считают, что они целиком переходят в огарок. Теоретический выход огарка ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + примеси), получаемого при обжиге 1 кг колчедана, содержащего 45% S, составляет:

$$0,667 \cdot 0,844 + 0,156 = 0,719 \text{ кг}$$

Тот же результат получим, подставив в одну из формул, приведенных на стр. 28, значения  $C_{S_{\text{факт}}} = 45\%$  и  $C_{S_{\text{ор}}} = 0$ :

$$\frac{160 - C_{S_{\text{факт}}}}{160 - C_{S_{\text{ор}}}} = \frac{160 - 45}{160 - 0} = 0,719 \text{ кг}$$

**Пример II.9.** Печное отделение сернокислотного завода состоит из 2 печей КС (кипящего слоя), каждая из которых имеет производительность 200 т колчедана в сутки (рис. II.2). На обжиг поступает колчедан, содержащий 43% S (в расчете на сухой). Выходящий из печи огарок содержит 1% S.

Определить количество огарка, удаляемого из печного отделения за 1 ч.

*Решение.* Выход огарка на 1 т колчедана может быть найден по одной из формул, приведенных на стр. 28:

$$x = \frac{160 - 43}{160 - 1} = 0,736 \text{ т}$$

$$\text{Часовое количество огарка: } 0,736 \cdot \frac{200 \cdot 2}{24} = 12,26 \text{ т}$$

**Пример II.10.** Подсчитать максимальное содержание двуокиси серы в обжиговом газе, полученном при сжигании колчедана, при условии, что весь кислород поступающего в печь воздуха расходуется на обжиг\*.

\* При расчетах процессов горения сернистого сырья (и в других аналогичных расчетах) принимают следующий состав сухого воздуха: 21% (об.)  $\text{O}_2$  и 79% (об.)  $\text{N}_2$ .

*Решение.* Согласно уравнению горения пирита (стр. 27), при расходе 11 объемов кислорода образуется всего 8 объемов  $\text{SO}_2$ , так как часть кислорода расходуется на образование окиси

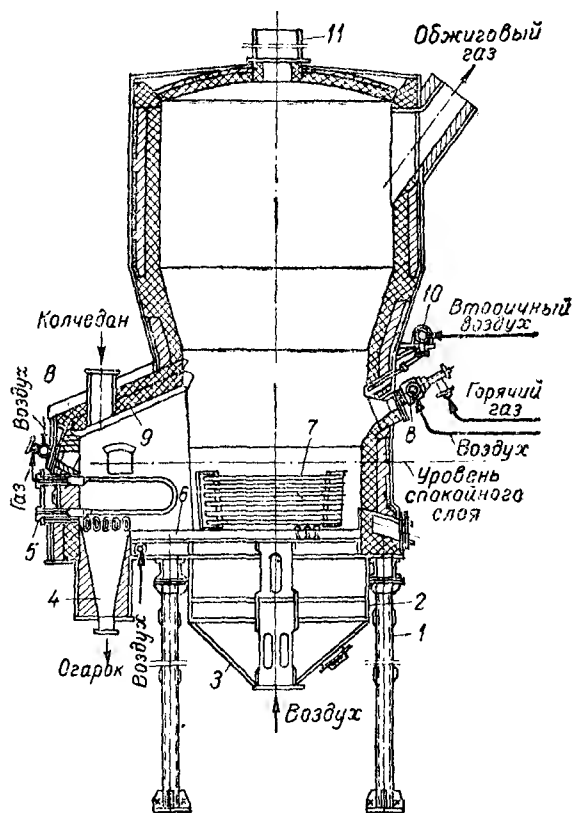


Рис. 11.2. Печь кипящего слоя для обжига колчедана:

1 — опорная рама; 2 — обечайка; 3 — бункер; 4 — бункер загрузочной камеры; 5 и 7 — охлаждающие элементы; 6 — подовая плита; 8 — форсунка; 9 — загрузочная камера; 10 — коллектор; 11 — выхлопная труба.

железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В 100 объемах воздуха содержится 79 объемов азота и 21 объем кислорода, из которого образуется:

$$(21 \cdot 8) / 11 = 15,27 \text{ объема } \text{SO}_2$$

Поэтому при расходе 100 объемов воздуха полученный обжиговый газ займет  $15,27 + 79 = 94,27$  объема.

Следовательно, максимальная концентрация  $\text{SO}_2$  в газе, получаемом при обжиге пирита с образованием в огарке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , может быть равной:

$$(15,27 \cdot 100) / 94,27 = 16,2\% \text{ (об.)}$$

Если воздух поступает на обжиг с 50%-ным избытком, то с ним будет дополнительно введено  $21 \cdot 0,5 = 10,5$  объема кислорода и  $79 \cdot 0,5 = 39,5$  объема азота. В этом случае содержания в газе, % (об.):

$$\text{SO}_2 \quad \frac{15,27}{94,27 + 50} \cdot 100 = 10,55$$

$$\text{свободного кислорода} \quad \frac{10,5}{94,27 + 50} \cdot 100 = 7,27$$

**Пример II.11.** Рассчитать количество сухого воздуха, необходимого для сжигания 1000 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 41% S, а огарок — 0,5%. Влажность колчедана 7,4%. Концентрация  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе равна 10% (об.).

*Решение.* Объем воздуха для сжигания 1000 кг колчедана рассчитываем по формуле (II.9):

$$V_{\text{возд}} = \left( \frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 2,625 \right) C_{\text{S}_{\text{выг}}}$$

Количество выгоревшей серы  $C_{\text{S}_{\text{выг}}}$  вычисляем по формуле (II.8):

$$C_{\text{S}_{\text{выг}}} = C_{\text{S}_{\text{факт}}} - x C_{\text{S}_{\text{ог}}}$$

Содержание серы в сухом колчедане равно:

$$C_{\text{S}_{\text{факт}}} = \frac{41}{100 - 7,4} \cdot 100 = 44,4\%$$

Количество получаемого огарка, см. формулы на стр. 28:

$$x = \frac{160 - 44,4}{160 - 0,5} = 0,725 \text{ т}$$

Количество выгоревшей серы  $C_{\text{S}_{\text{выг}}} = 44,4 - 0,725 \cdot 0,5 = 44\%$ .

Подставляя найденные значения отдельных величин в формулу (II.9), находим:

$$V_{\text{возд}} = \left( \frac{700}{10} + 2,625 \right) 44 = 3190 \text{ м}^3$$

Формула (II.11) позволяет найти объем получаемого обжигового газа:

$$V_{\text{г}} = 700 C_{\text{S}_{\text{выг}}} / C_{\text{SO}_2} = (700 \cdot 44) / 10 = 3090 \text{ м}^3$$

В пересчете на 1 т натурального (влажного) колчедана:

$$V_{\text{возд}} = 3190 \frac{100 - 7,4}{100} = 2945 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$V_{\text{г}} = 3090 \frac{100 - 7,4}{100} = 2850 \text{ м}^3/\text{т}$$

Расчет может быть произведен и другим способом:

Количество серы, кг

оставшейся в огарке  $0,725 \cdot 0,005 = 3,6$

выгоревшей  $410 - 3,6 = 406,4$ .

Объем  $SO_2$  в обжиговом газе:  $(406,4 \cdot 22,4)/32 = 285 \text{ м}^3$ .

Содержание кислорода в обжиговом газе (см. стр. 30):

$$C_{O_2} = 21 - 1,296C_{SO_2} = 21 - 1,296 \cdot 10 = \sim 8\% \text{ (об.)}$$

Объемы,  $\text{м}^3$ :

сухого обжигового газа  $285/0,1 = 2850$

кислорода в нем  $2850 \cdot 0,08 = 227$

азота в обжиговом газе  $2850 - 285 - 227 = 2338$

сухого воздуха, требуемого для сжигания 1 т колчедана —

$$2338/0,79 = 2945$$

**Пример II.12.** Исходя из условий предыдущего примера, рассчитать состав сухого и влажного обжигового газа (в процентах и абсолютных величинах). Влажность воздуха 2% (об.).

*Решение.* Сухого воздуха на обжиг 1 т влажного колчедана поступает  $2945 \text{ м}^3$ , в том числе,  $\text{м}^3$

$$N_2 \dots \dots \dots 2945 \cdot 0,79 = 2327$$

$$O_2 \dots \dots \dots 2945 \cdot 0,21 = 618$$

Количество водяного пара, поступающего с воздухом:

$$\frac{2945 \cdot 2}{100 - 2} = 60 \text{ м}^3$$

Содержание кислорода в сухом обжиговом газе (см. стр. 30):

$$C_{O_2} = 21 - 1,296C_{SO_2} = 21 - 1,296 \cdot 10 = 8\% \text{ (об.)}$$

Концентрация азота в сухом газе:

$$C_{N_2} = 100 - C_{SO_2} - C_{O_2} = 100 - 10 - 8 = 82\% \text{ (об.)}$$

Общее количество сухого обжигового газа:  $2327/0,82 = 2845 \text{ м}^3$ .

Состав сухого газа:

	$\text{м}^3$	% (об.)
$N_2$ . . . . .	2327	82
$O_2$ . . . . .	226	8
$SO_2$ . . . . .	284	10

Количество влаги, поступающей в газ из 1 т колчедана:

$$\frac{1 \cdot 1000 \cdot 0,074 \cdot 22,4}{18} = 92 \text{ м}^3$$

Общее содержание влаги в газе:  $60 + 92 = 152 \text{ м}^3$ .

Состав влажного газа:

	$\text{м}^3$	% (об.)
$N_2$ . . . . .	2327	77,8
$O_2$ . . . . .	226	7,6
$SO_2$ . . . . .	284	9,5
$H_2O$ . . . . .	152	5,1
<b>Всего . . . . .</b>	<b>2989</b>	<b>100,0</b>

**Пример II.13.** Определить количество выделившейся теплоты и теоретический расход воздуха при обжиге углистого колчедана, содержащего 35% S и 5% C. Расчет вести на 100 кг колчедана.

*Решение.* Тепловые эффекты реакций горения колчедана и углерода равны 3415 700 и 409 872 кДж/кмоль (см. стр. 30). В пересчете на 100 кг колчедана выделяется за счет горения, кДж:

$$\text{серы } (3415\,700 \cdot 35)/(8 \cdot 32) = 466\,988$$

$$\text{углерода } (409\,872 \cdot 5)/12 = 170\,742$$

Общее количество выделившейся теплоты на 100 кг колчедана:  $466\,988 + 170\,742 = 637\,730$  кДж.

Для расчета количества выделившейся теплоты может быть использована формула, приведенная на стр. 30.

$$\begin{aligned} Q &= 133,2C_{\text{с}_{\text{выг}}} + 337,7C_{\text{с}_{\text{выг}}} = \\ &= (133,2 \cdot 35 + 337,7 \cdot 5) \cdot 100 = 635\,060 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Расход воздуха определяем в соответствии с необходимым количеством кислорода на выгорание серы и углерода:

$$\begin{aligned} V_{\text{возд}} &= \frac{11 \cdot 22,4 \cdot 35}{8 \cdot 32 \cdot 0,21} + \frac{22,4 \cdot 5}{12 \cdot 0,21} = \\ &= 204,3 \text{ м}^3 \text{ или } 204,3 \cdot 1,293 = 264 \text{ кг} \end{aligned}$$

(здесь 1,293 кг/м<sup>3</sup> — плотность воздуха при нормальных условиях).

**Пример II.14.** Сырьем для производства серной кислоты служит колчедан, содержащий 40% S и 5% H<sub>2</sub>O. Подсчитать количество теплоты, выделяющейся при сгорании 1 т колчедана, если огарок содержит 1% S.

*Решение.* Теплоту горения колчедана определяем по формуле (стр. 30):  $Q = 133,2 C_{\text{с}_{\text{выг}}}$ , кДж/кг.

По методике, приведенной на стр. 34, находим:  $C_{\text{с}_{\text{выг}}} = 41,46\%$ .

Следовательно,  $Q = 133,2 \cdot 41,46 \cdot 1000 \cdot 0,95 = 5\,237\,500$  кДж/т.

**Пример II.15.** Подсчитать количество теплоты, вносимой в печь 1000 кг колчедана, содержащего 4% H<sub>2</sub>O, и воздухом, требующимся для сжигания этого колчедана в количестве 2500 м<sup>3</sup>/т. Температура колчедана и воздуха 25 °С, степень насыщения воздуха водяным паром 0,7.

*Решение.*

Теплота вносится, кДж:

$$\text{сухой массой колчедана } Q_{\text{сух. колч}} = 1000 \cdot 0,96 \cdot 0,515 \times \\ \times 25 = 12\,400$$

[0,515 — теплоемкость колчедана, кДж/(кг·К)];

$$\text{влаж. колчедана } Q_{\text{вл}} = 1000 \cdot 0,04 \cdot 4,19 \cdot 25 = 4190$$

[4,19 — теплоемкость воды, кДж/(кг·К)];

$$\text{сухим воздухом } Q_{\text{сух. возд}} = (2500/22,4) \cdot 28,45 \cdot 25 = 79\,200$$

[28,45 — теплоемкость сухого воздуха\*, кДж/(кмоль·К)]

Содержание насыщенного водяного пара в воздухе при 25 °С равно 23,1 г/дм<sup>3</sup>. При степени насыщения 0,7 в 2500 м<sup>3</sup> воздуха содержится водяного пара:

$$23,1 \cdot 0,7 \cdot 2500 = 40 \text{ кг или } 40/18 \text{ кмоль}$$

Теплота, вносимая влагой воздуха:

$$Q_{\text{вл. возд}} = (40/18) \cdot 33,77 \cdot 25 = 1870 \text{ кДж}$$

[33,77 — теплоемкость водяного пара, кДж/(кмоль·К)].

Общее количество теплоты, вносимой колчеданом и воздухом:

$$12\,400 + 4190 + 79\,200 + 1870 = 97\,660 \text{ кДж}$$

**Пример II.16.** Подсчитать количество теплоты, уносимой огарком из печи, в которой сжигают 9 т колчедана в 1 ч, если выход огарка на 1000 кг колчедана равен 750 кг и его температура 500 °С. Теплоемкость огарка равна 1 кДж/(кг·К).

*Решение.*  $Q = 750 \cdot 9 \cdot 1 \cdot 500 = 3\,375\,000 \text{ кДж/ч}$ .

**Пример II.17.** Подсчитать количество теплоты (на 1000 кг колчедана), уносимой из печи газом, содержащим, в % (об.): 10 SO<sub>2</sub>, 7 O<sub>2</sub>, 3 H<sub>2</sub>O и 80 N<sub>2</sub>. Объем газа, получаемого при обжиге 1000 кг колчедана, 2500 м<sup>3</sup>, а температура его на выходе из печи 600 °С.

*Решение.* Значения теплосодержаний отдельных компонентов газа [в кДж/(кмоль·К)] при 600 °С следующие:

SO <sub>2</sub> . . . . .	28 500	O <sub>2</sub> . . . . .	19 000
H <sub>2</sub> O . . . . .	21 740	N <sub>2</sub> . . . . .	18 560

Количество газов, кмоль:

$$\text{SO}_2 \dots (2500 \cdot 0,1)/22,4 = 11,15; \quad \text{O}_2 \dots (2500 \cdot 0,07)/22,4 = 7,8$$
$$\text{H}_2\text{O} \dots (2500 \cdot 0,03)/22,4 = 3,34; \quad \text{N}_2 \dots (2500 \cdot 0,8)/22,4 = 89,2$$

Количество теплоты, уносимой газом, полученным при обжиге 1000 кг колчедана, равно:

$$11,15 \cdot 28\,500 + 3,34 \cdot 21\,740 + 7,8 \cdot 19\,000 +$$
$$+ 89,2 \cdot 18\,560 = 2\,194\,700 \text{ кДж}$$

**Пример II.18.** Составить материальный баланс обжига колчедана, содержащего 42% S и 4% H<sub>2</sub>O. Концентрации SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> в сухом обжиговом газе 14,5 и 0,1% (об.). Содержание серы в огарке 1%.

\* Здесь и везде далее, где приводится теплоемкость газов, она отнесена к газу при нормальных условиях.

*Решение.* Вычислим составляющие материального баланса на 1000 кг колчедана.

### Статьи прихода

Количества, кг:

сухого колчедана, поступающего на обжиг  $1000 \cdot 0,96 = 960$

влаги, поступающей с колчеданом  $1000 \cdot 0,04 = 40$

Сбьем воздуха, необходимого для горения колчедана:

содержание серы в сухом колчедане  $C_{S_{\text{факт}}} = 42/0,96 =$   
 $= 43,75\%$

выход огарка на 1 т сухого колчедана, см. стр. 28 —

$$x = \frac{160 - 43,75}{160 - 1} = 0,731 \text{ т}$$

количество выгоревшей серы, см. формулу (II.8) —

$$C_{S_{\text{выг}}} = 43,75 - 0,731 \cdot 1 = 43\% \text{ (от массы сухого колчедана)}$$

расход воздуха на 1 т сухого колчедана, см. формулу (II.9)\* —

$$V_{\text{возд}} = \left( \frac{700}{14,6} + 2,625 \right) 43 = 2190 \text{ м}^3$$

[14,6 = 14,5 + 0,1 — сумма концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в газе]  
расход воздуха на 1 т влажного колчедана  $2190 \cdot 0,96 =$   
 $= 2100 \text{ м}^3$

количества кислорода и азота, поступающих с воздухом —

$$V_{\text{O}} = 2100 \cdot \frac{21}{100} = 441 \text{ м}^3 \text{ или } 441 \cdot \frac{32}{22,4} = 629 \text{ кг}$$

$$V_{\text{N}_2} = 2100 \cdot \frac{79}{100} = 1660 \text{ м}^3 \text{ или } 1660 \cdot \frac{28}{22,4} = 2075 \text{ кг}$$

Количество влаги, поступающей с воздухом. Принимаем, что воздух поступает с температурой  $20^\circ\text{C}$  и степень насыщения его влагой равна 0,5.

Содержание водяного пара в воздухе при  $20^\circ\text{C}$  равно  $17,29 \text{ г/м}^3$  [30, с. 28 и сл.].

Количество влаги, приносимой воздухом:

$$2100 \frac{17,29 \cdot 0,5}{760 - 17,29 \cdot 0,5} = 23,6 \text{ кг}$$

---

\* Расход воздуха по этой формуле определяется без учета его расхода на окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  в процессе обжига ( $0,1\%$  (об.)  $\text{SO}_3$ ), что дает погрешность  $V_{\text{возд}}$  меньше  $1\%$ .

## Статьи расхода

Количество полученного огарка:  $731 \cdot 0,96 = 703$  кг (731 кг — выход огарка на 1000 кг сухого колчедана).

Количество образовавшегося сухого обжигового газа вычислим по формуле (II.12):

$$V_r = \frac{700C_{S_{\text{выг}}}}{C_{SO_2} + C_{SO_3}} = \frac{0,96 \cdot 700 \cdot 43}{14,6} = 1980 \text{ м}^3$$

Содержания в газе:

кислорода, см. формулу (II.13) —

$$C_{O_2} = 21 - 1,296C_{SO_2} - 1,692C_{SO_3} = 21 - 1,296 \cdot 14,5 - 1,642 \cdot 0,1 = 2,05\% \text{ (об.)}$$

азота (по разности)  $100 - 14,5 - 0,1 - 2,05 = 83,35\%$  (об.)

влаги, поступающей из колчедана и воздуха —  
 $40 + 23,6 = 63,6$  кг или  $79 \text{ м}^3$

Состав влажного печного газа:

	м <sup>3</sup>	% (об.)	кг
SO <sub>2</sub> . . . . .	287	14	820
SO <sub>3</sub> . . . . .	2	0,1	7,1
O <sub>2</sub> . . . . .	42	2,05	60
N <sub>2</sub> . . . . .	1650	80,35	2075
H <sub>2</sub> O . . . . .	79	3,6	63,6

Материальный баланс обжига 1 т влажного колчедана:

Приход	кг	м <sup>3</sup>	Расход	кг	м <sup>3</sup>
колчедан сухой	960	—	огарок . . . . .	703	—
влаги колчедана	40	—	печной газ:		
сухой воздух:			SO <sub>2</sub> . . . . .	820	287
O <sub>2</sub> . . . . .	629	441	SO <sub>3</sub> . . . . .	7,1	2
N <sub>2</sub> . . . . .	2075	1659	O <sub>2</sub> . . . . .	60	42
Влага воздуха	23,6	29,3	N <sub>2</sub> . . . . .	2075	1659
			H <sub>2</sub> O . . . . .	63,6	79
<b>Всего . . .</b>	<b>3727,6</b>	<b>2129,3</b>	<b>Всего . . .</b>	<b>3728,7</b>	<b>2068</b>

Невязка баланса:

$$\frac{3728,7 - 3727,6}{3728,6} \cdot 100 \approx 0,03\%$$

Графическое изображение материального баланса дано на рис. II.3.

**Пример II.19.** Составить тепловой баланс обжига колчедана на основе материального баланса, рассчитанного в предыдущем примере. Температура колчедана и воздуха 20 °С, огарка 750 °С, обжигового газа 850 °С.

Расчет ведем на 1000 кг влажного колчедана.



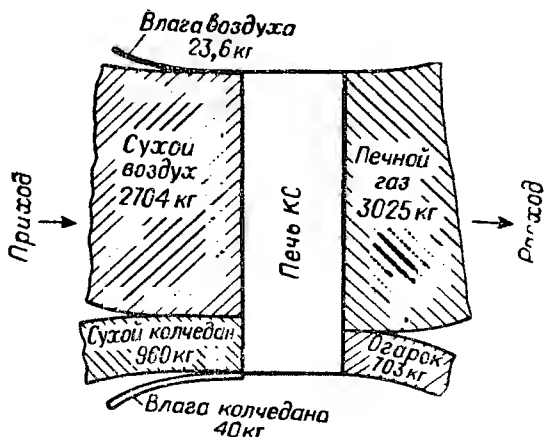


Рис. II.3. Графическое изображение материального баланса обжига колчедана.

### Приход теплоты

Теплоты поступает, кДж:

с сухим колчеданом  $1000 \cdot 0,96 \cdot 0,515 \cdot 20 = 9880$   
 $[0,515 — теплоемкость колчедана, кДж/(кг \cdot K)]$ ;

с сухим воздухом  $2100 \cdot 1,3 \cdot 20 = 54\,000$

$[1,3 — теплоемкость воздуха, кДж/(м<sup>3</sup> \cdot K)]$ ;

с влагой колчедана  $40 \cdot 4,19 = 3350$

с влагой воздуха  $24,3 \cdot 1,51 \cdot 20 = 730$

$[1,51 — теплоемкость водяного пара, кДж/(м<sup>3</sup> \cdot K)]$ .

Тепловой эффект реакции горения колчедана (стр. 30):  
 $133,2 \cdot 43 \cdot 1000 \cdot 0,96 = 5\,498\,500$  кДж.

Общий приход теплоты:  $9880 + 54\,000 + 3350 + 740 +$   
 $+ 5\,498\,500 = 5\,566\,470$  кДж.

### Расход теплоты

Теплоты уходит, кДж:

с огарком (10% огарка уходит из кипящего слоя при 750 °С  
и 90% уносится газами при 850 °С) —

$0,1 \cdot 703 \cdot 0,84 \cdot 750 + 0,9 \cdot 703 \cdot 0,84 \cdot 850 = 496\,000$

$[0,84 — теплоемкость огарка, кДж/(кг \cdot K)]$ ;

с обжиговым газом  $2063 \cdot 1,43 \cdot 850 = 2\,512\,800$

$[1,43 — средняя теплоемкость обжигового газа (рис. II.4),$   
кДж/(м<sup>3</sup> \cdot K)].

Теплопотери печи принимаем равными 1% от прихода теплоты:  
 $(496\,000 + 2\,512\,800) \cdot 0,01 = 30\,100$  кДж

Расход теплоты по вычисленным статьям.

$496\,000 + 2\,512\,800 + 30\,100 = 3\,038\,900$  кДж

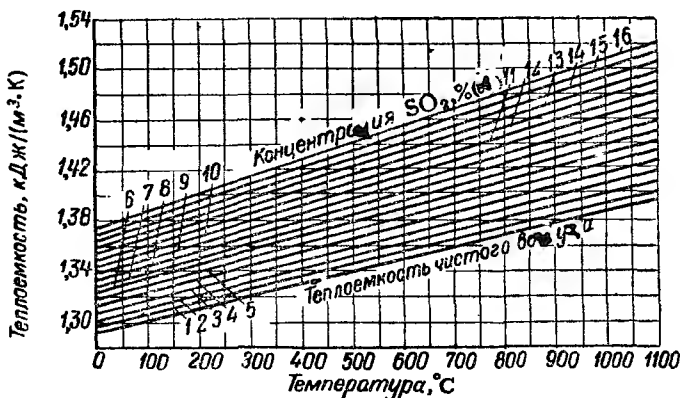


Рис. II.4. Теплоемкость обжигового газа, полученного при обжиге колчедана в воздухе.

Количество теплоты, используемой для испарения воды и получения пара:  $5\,566\,470 - 3\,038\,900 = 2\,527\,570$  кДж.

Составляем тепловой баланс обжига 1000 кг влажного колчедана:

Приход	кДж	Расход	кДж
с сухим колчеданом	9 880	с огарком	496 000
с сухим воздухом	54 000	с обжиговым газом	2 512 800
с влагой колчедана	3 350	теплотери	30 100
с влагой воздуха	740	теплота используемая на получение пара	2 527 570
от горения колчедана	5 498 500		
<b>Всего</b>	<b>5 566 470</b>	<b>Всего</b>	<b>5 566 470</b>

**Пример II.20.** Составить материальный баланс сушильной башни для осушки  $25\,300\text{ м}^3/\text{ч}$  воздуха, поступающего в форсуночную печь для сжигания серы. Температура воздуха  $20^\circ\text{C}$ . Для осушки применяют 98%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из сушильной башни вытекает кислота, содержащая 96%-ную кислоту (рис. II.5). Содержание насыщенного водяного пара в воздухе при  $20^\circ\text{C}$  равно  $17,3\text{ г}/\text{м}^3$ .

**Решение.** При степени насыщения воздуха 0,54, количество водяного пара, поступающего с ним, равно:

$$0,0173 \cdot 0,54 \cdot 25\,300 = 238\text{ кг}$$

$$\text{или } 238 \cdot \frac{22,4}{18} = 296\text{ м}^3$$

Количество  $x$  98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , подаваемой на сушильную башню при раз-

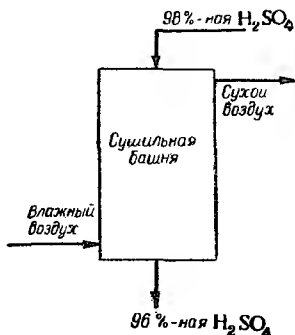


Рис. II.5. Принципиальная схема работы сушильной башни.

бавлении ее до 96%-ной концентрации согласно уравнению баланса моногидрата в поступающей и уходящей кислоте:

$$0,98x = 0,96(x + 238); \quad x = 11\,424 \text{ кг/ч}$$

Составляем материальный баланс сушильной башни\*:

Приход	м <sup>3</sup>	кг	Расход	м <sup>3</sup>	кг
воздух (сухой)	25 300	32 612	воздух (сухой)	25 300	32 612
влага воздуха . . .	296	238	96%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	11 662
98%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	11 424			
<hr/>			<hr/>		
Всего . . . . .		44 274	Всего . . . . .		44 274

**Пример II.21.** Определить температуру серной кислоты, вытекающей из башни для осушки воздуха, если входящий воздух имеет температуру 20 °С, а входящая кислота 55 °С; покидает башню сухой воздух с температурой 40 °С. Остальные данные для расчета взять из предыдущего примера.

*Решение.*

Приход теплоты

Теплоты поступает, кДж:

$$\text{с воздухом } Q_1 = 32\,612 \cdot 1 \cdot 20 = 652\,240$$

[1 — теплоемкость воздуха, кДж/(кг·К)];

$$\text{с влагой воздуха } Q_2 = (2532 - 251,4) \cdot 238 = 542\,780$$

[2532 — энтальпия водяного пара при 20 °С, кДж/кг; 251,4 — энтальпия сконденсированной воды при предполагаемой конечной температуре (60 °С) кислоты, вытекающей из башни, кДж/кг];

$$\text{с серной кислотой } Q_3 = 11\,424 \cdot 58,3 = 665\,340$$

[58,3 — энтальпия 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 40 °С].

Теплоту разбавления серной кислоты от 98% до 96% определим по таблице [1, с. 456]. Для 98%- и 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> тепловые эффекты образования при предполагаемой конечной температуре 60 °С составляют 101,4 и 106 кДж/моль SO<sub>3</sub>; тепловой эффект разбавления 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 96%-ной определится как разность этих значений:

$$106 - 101,4 = 4,6 \text{ кДж/моль SO}_3 \text{ или } 4,6 \cdot \frac{1\,000}{80} = 57,5 \text{ кДж/кг}$$

Количество SO<sub>3</sub> в орошающей серной кислоте:

$$\frac{11\,424 \cdot 0,98 \cdot 80}{98} = 9\,139 \text{ кг}$$

Поэтому:  $Q_4 = 9\,139 \cdot 57,5 = 525\,500 \text{ кДж}$

\* Практически содержание водяного пара в газе после сушильной башни составляет 0,01% (об.), что позволяет пренебречь таким значением при расчете материального баланса осушки воздуха.

$$\text{Сумма: } Q_{\text{прих}} = 652\,240 + 542\,780 + 665\,340 + 525\,500 = 2\,385\,860 \text{ кДж}$$

Расход теплоты (тепловыми потерями пренебрегаем)

Теплота, уносимая воздухом при 40 °С:

$$Q_i = 32\,612 \cdot 1 \cdot 40 = 1\,304\,480 \text{ кДж}$$

Теплоту, уносимую кислотой, определяем по разности:

$$2\,385\,860 - 1\,304\,480 = 1\,081\,380 \text{ кДж}$$

Так как теплоемкость 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна 1,496 кДж/(кг · К), то температура вытекающей кислоты:

$$\frac{1\,081\,380}{11\,662 \cdot 1,496} = 62 \text{ °С}$$

Эта температура близка к предварительно принятой выше. Если бы она значительно отличалась, расчет следовало бы повторить с использованием других значений энтальпий воды и водяных паров, а также тепловых эффектов образования кислоты.

**Пример II.22.** Сырьем для производства серной кислоты служит сера 1-го сорта следующего состава: S — 99,6%; As — 0,01%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 0,2%; зола — 0,2%. Обжиговый газ содержит 12% (об.)  $\text{SO}_2$ . Производительность завода 900 т/сут моногидрата.

Подсчитать количество воздуха, которое необходимо подать в печи для сжигания серы.

*Решение.* Количество серы, расходуемое с учетом потерь в производстве (5%):

$$\frac{900 \cdot 32}{98 \cdot 0,996 \cdot 0,95} = 312 \text{ т/сут}$$

Теоретическое количество воздуха для сжигания серы:

$$0,996 \cdot \frac{312\,000 \cdot 22,4}{32 \cdot 0,21} = 1\,036\,800 \text{ м}^3$$

Коэффициент избытка воздуха подсчитываем по формуле (II 10)

$$a = \frac{n}{mC_{\text{SO}_2}} + \frac{n(m-1)}{100m} = \frac{21}{1 \cdot 12} = 1,75$$

где  $n = 21$ ;  $m = 1$ ;  $C_{\text{SO}_2} = 12\%$  (об.).

Практическое количество воздуха, подаваемого на обжиг, будет:

$$1\,036\,800 \cdot 1,75 = 1\,844\,400 \text{ м}^3/\text{сут}$$

**Пример II.23.** Определить количество теплоты, которое надо затратить на плавление 1,442 т/ч серы, если температура серы 5 °С.

Удельные теплоемкости твердой и расплавленной серы 0,725 и 0,951 кДж/(кг·К), а теплота плавления ее 96,4 кДж/кг.

*Решение.* Теплота, затрачиваемая на плавление серы, есть сумма

$$Q = q_1 + q_2 + q_3$$

где  $q_1$  — теплота нагревания серы от 5 °С до температуры плавления (113 °С);

$q_2$  — теплота нагревания жидкой серы от 113 до 140 °С (при 140 °С вязкость серы минимальна);

$q_3$  — теплота плавления серы.

Теплота, затрачиваемая на нагревание и расплавление серы, т. е. теплота, вносимая расплавленной серой в печь, равна:

$$1442 \cdot [0,725 \cdot (113 - 5) + 0,951 (140 - 113) + 39,4] = 211\,800 \text{ кДж/ч}$$

**Пример II.24.** В печи КС-200 сгорает в 1 ч 10 т колчедана, содержащего 40% S. Определить интенсивность печи, т. е. количество колчедана (в пересчете на 45%-ный), сжигаемого на 1 м<sup>2</sup> пода печи в сутки, если площадь основного пода печи 17,7 м<sup>2</sup>.

*Решение.* Количество сжигаемого в печи колчедана в пересчете на содержащий 45% S:

$$(10 \cdot 40)/45 = 9 \text{ т/ч или } 9 \cdot 24 = 216 \text{ т/сут}$$

Интенсивность печи составляет:  $216/17,7 = 12,7 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$ .

**Пример II.25.** Подсчитать производительность печи пылевидного обжига колчедана, если ее диаметр 4,2 м, высота 8 м, а интенсивность 1000 кг/(м<sup>3</sup>·сут).

*Решение.* Объем печи:

$$V = \frac{\pi D^2}{4} H = \frac{3,14 \cdot 4,2^2}{4} \cdot 8 = 110,8 \text{ м}^3$$

Производительность печи рассчитываем по формуле (II.14):

$$B = (1000 \cdot 110,8)/1\,000 = 110,8 \text{ т/сут}$$

### Обжиг колчедана в печи с кипящим слоем

Печь кипящего слоя КС (см. рис. II.2) представляет собой вертикальную цилиндрическую камеру, в нижней части которой расположена решетка. На решетку непрерывно поступает колчедан, а под нее — воздух. Скорость подачи воздуха регулируют так, чтобы образовался взвешенный (кипящий) слой колчедана.

Скорость газа в полном сечении печи, при которой гидравлическое сопротивление слоя равно его массе и твердые частицы переходят во взвешенное состояние, называют первой критической скоростью —  $W^l$ .

С увеличением скорости высота взвешенного (псевдоожигенного) слоя возрастает и при скорости, соответствующей второй критической —  $W''$ , начинается унос твердых частиц.

Рабочая скорость  $W$  в печи КС должна удовлетворять условию:

$$W' < W < W''$$

Числом псевдоожигения называют отношение

$$W/W' = N$$

В процессе обжига флотационного колчедана псевдоожигение начинается при  $W' = 0,1-0,12$  м/с ( $t \approx 800$  °С), а энергичное «кипение» при  $W = 0,8-1$  м/с, т. е. при  $N = 8-10$ .

Скорость газа устанавливают в зависимости от гранулометрического состава колчедана. Если используют дробленый колчедан, то средний фракционный его состав, примерно, следующий:

Фракции, мм . . . . .	0—0,5	0,5—1,0	1,0—3,0	3,0—6,0
Содержание, % . . . . .	30	30	25	15

При обжиге смеси такого состава скорость газа  $W = 2$  м/с ( $t \approx 800$  °С).

При обжиге колчедана в печах с кипящим слоем значительная часть огарка (до 90%) уносится из печи газовым потоком.

Интенсивность печи КС  $U_n$  (т/сут сухой руды с 1 м<sup>2</sup> пода печи) можно определить из выражения

$$U_n = \frac{34\ 465 C_{SO_2} W}{C_S \eta T} \quad (II.15)$$

где  $C_{SO_2}$  — концентрация  $SO_2$  в газе, % (об.);

$W$  — линейная скорость газа в рабочих условиях, м/с;

$C_S$  — содержание серы в колчедане, %;

$\eta$  — степень выгорания серы, в долях единицы;

$T$  — температура газа, К.

Практически интенсивность принимают для флотационного колчедана 9—10, для дробленого рядового — 17—22 т/(м<sup>2</sup>·сут.).

Объемную интенсивность печи КС  $U_{об}$  (т/сут сухой руды с 1 м<sup>3</sup> объема печи) определяют по формуле

$$U_{об} = \frac{34\ 465 C_{SO_2}}{C_S \eta T \tau} \quad (II.16)$$

где  $\tau$  — время пребывания газа в печи, с.

Необходимое время пребывания газа в печи можно определить по графику с учетом желаемой степени выгорания серы [30, с. 368, рис. VII.16, б]. Практически  $\tau$  принимают равным 7—9 с, при объемной интенсивности 1,2—1,5 т/(м<sup>3</sup>·сут) для флотационного колчедана.

Для расчета основных размеров печи можно использовать следующие формулы:

$$\begin{aligned}
 & \text{площадь пода печи, м}^2 \quad F = B/U_n \\
 [B & \text{ — производительность печи, т/сут}; \\
 & \text{внутренний объем печи, в м}^3 \quad V_{\text{вн}} = B/U_{\text{об}} \\
 & \text{высота печи цилиндрической формы, м} \quad H = V_{\text{вн}}/F = \\
 & = U_n/U_{\text{об}}
 \end{aligned}$$

**Пример II.26.** Расчет печи для обжига колчедана в кипящем слое\*.

Исходные данные: в печи сжигают 240 т 45%-ного колчедана в сутки; содержание  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$  в обжиговом газе 15% (об.); температура в печи 850 °С; степень выгорания серы 98%, что соответствует времени пребывания газа в печи 8 с. Скорость газа в печи 1 м/с.

*Решение.* Определим интенсивность печи:

$$\text{по формуле (II. 15)} \quad U_n = \frac{34\,465 \cdot 15 \cdot 1}{45 \cdot 0,98 \cdot 1123} = 10,45 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$$

$$\text{по формуле (II. 16)} \quad U_{\text{об}} = \frac{U_n}{\tau} = \frac{10,45}{8} = 1,3 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$$

Площадь пода печи и ее диаметр:

$$F = 240/10,45 = 23 \text{ м}^2 \quad \text{и} \quad D = 1,13 \sqrt{23} = 5,4 \text{ м}$$

Принимая площадь форкамеры для загрузки колчедана 3 м<sup>2</sup>, получим общую площадь пода печи: 23 + 3 = 26 м<sup>2</sup>.

Внутренний объем печи: 240/1,3 = 185 м<sup>3</sup>.

Высота цилиндрической части печи: 185/23 = 8,1 м.

Объем воздуха, необходимого для сжигания 1 т колчедана (см. стр. 29):

$$V_{\text{возд}} = \left( \frac{700}{15} + 2,625 \right) \cdot 45 = 2220 \text{ м}^3/\text{т}$$

Полный расход воздуха на обжиг: 2220 (240/24) = 22 200 м<sup>3</sup>/ч.

Объем обжигового газа в расчете на 1 т сухого колчедана [см. формулу (II.11)]:

$$V_r = (700/15) 45 = 2100 \text{ м}^3/\text{т}$$

Расход в 1 ч составит: 2100 (240/24) = 21 000 м<sup>3</sup>/ч.

Скорость газа в печи в рабочих условиях

$$\frac{21\,000 (273 + 850)}{23 \cdot 3600 \cdot 273} = 1,1 \text{ м/с}$$

что практически соответствует заданной в условии расчете.

\* Расчету предшествует составление материального и теплового баланса процесса обжига колчедана в кипящем слое (см. стр. 37).

Определим число и размеры дутьевых устройств. Число дутьевых грибков на  $1 \text{ м}^2$  беспровальной части решетки принимаем равным 30. Тогда всего грибков должно быть:  $30 \cdot 23 = 690$  шт.

Расход воздуха на провальную часть дутьевой решетки (в форкамере для загрузки колчедана) принимаем 20% от общего количества, т. е.:  $22 \cdot 200 \cdot 0,2 = 4440 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Расход воздуха на один грибок равен:

$$\frac{22 \cdot 200 - 4400}{690 \cdot 3600} = 0,0072 \text{ м}^3/\text{с}$$

Площадь сечения центрального канала грибка вычисляем, принимая скорость воздуха в нем  $12 \text{ м/с}$ :  $0,0072/12 = 0,0006 \text{ м}^2$ .

Диаметр канала равен:  $d = \sqrt{0,0006/0,785} = 0,028 \text{ м} = 28 \text{ мм}$ .

Под шляпкой грибка на центральном стержне просверливают 8 отверстий: при скорости воздуха в них  $10 \text{ м/с}$  диаметр одного отверстия будет:

$$d = \sqrt{\frac{0,0072}{8 \cdot 10 \cdot 0,785}} = 0,011 \text{ м} = 11 \text{ мм}$$

Провальную часть решетки выполняют из труб. В них просверливают отверстия, сквозь которые поступает воздух. Принимаем диаметр отверстия  $10 \text{ мм}$ ; при скорости воздуха в них  $10 \text{ м/с}$  общая площадь отверстий должна быть равна:  $4440/(10 \cdot 3600) = 0,123 \text{ м}^2$ .

Количество отверстий:  $0,123/(0,785 \cdot 0,01^2) = 1580$  шт.

Площадь сечения газохода для отвода газа из печи вычисляем, принимая скорость газа в нем равной  $10 \text{ м/с}$ :

$$F = \frac{21 \cdot 000 (273 + 850)}{3600 \cdot 10 \cdot 273} = 2,46 \text{ м}^2$$

Диаметр газохода:  $d = \sqrt{2,46/0,785} = 1,8 \text{ м}$ .

Более полный расчет печи можно произвести, используя литературные данные [30, 32].

## Получение сернистого газа из гипса

Для производства серной кислоты могут быть использованы сульфаты, в частности, гипс, ангидрит или фосфогипс. Все эти виды сырья перерабатывают в серную кислоту примерно по одной и той же схеме.

Начинают процесс с обжига шихты, составленной из ангидрита или высушенного гипса или фосфогипса и огарка, глины и кокса. Все эти материалы в определенном соотношении измельчают в шаровой мельнице и затем направляют в горизонтальную вращающуюся печь, сюда же подают дополнительное топливо (газообразное или твердое) и воздух. Обжиговый газ, содержащий  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  и небольшое количество водяных паров,



перерабатывают на серную кислоту, а обожженная шихта после измельчения представляет собой цемент низких марок.

Температура обжига сульфата кальция 1400—1600 °С.

**Пример II.27.** Определить часовой расход ангидрита, содержащего 86,8%  $\text{CaSO}_4$ , при переработке его в серную кислоту в цехе мощностью 150 000 т моногидрата в год.

Количество рабочих дней в году 350, коэффициент использования серы во всем процессе — 90%.

*Решение.* Расчет ведем на часовую производительность.

Моногидрата должно быть получено:  $150\,000/(350 \cdot 24) = 17,86$  т/ч.

Для получения такого количества моногидрата необходимо израсходовать содержащейся в гипсе серы:

$$(17,86 \cdot 32)/(98 \cdot 0,9) = 6,48 \text{ т/ч}$$

Расход ангидрита, соответствующий такому расходу серы

$$(6,48 \cdot 136)/(0,868 \cdot 32) = 31,7 \text{ т/ч}$$

где 136 и 32 — молекулярные массы ангидрита и серы.

**Пример II.28.** На обжиг подают 31,7 т/ч ангидрита, содержащего 86,8%  $\text{CaSO}_4$ . Количество влаги в ангидрите 1%, степень диссоциации его 96%.

В качестве восстановителя и источника теплоты в шихту добавляют антрацит, содержащий 90% углерода. Избыток углерода против стехиометрического 20%. Составить материальный баланс обжига при двухкратном избытке воздуха, расходуемого на сжигание углерода.

*Решение.* Расчет ведем на часовую производительность.

Количество влаги, поступающее с сырьем:  $(31,7 \cdot 0,01)/0,99 = 0,32$  т/ч.

Теоретическое количество  $x$  углерода, необходимого для реакции  $2\text{CaSO}_4 + \text{C} = 2\text{CaO} + \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$

$$x = \frac{26,4 \cdot 12}{2 \cdot 136} = 1,17 \text{ т/ч}$$

где  $26,4 = 31,7 \cdot 0,868 \cdot 0,96$  — фактически разложившийся ангидрит;

12 — молекулярная масса углерода.

Практический расход антрацита:  $(1,17 \cdot 1,2)/0,9 = 1,55$  т/ч.

Количество углерода, окисляемое воздухом:  $0,9 \cdot 1,55 = 1,17 = 0,23$  т/ч.

Количество воздуха, необходимое для сжигания избыточного углерода по реакции  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ :

расход кислорода  $(0,23 \cdot 32)/12 = 0,61$  т/ч

практический расход воздуха  $(0,61 \cdot 2)/0,23 = 5,30$  т/ч

(0,23 — массовая доля кислорода в воздухе).

Количество образовавшегося  $\text{CO}_2$ , т/ч:  
 по реакции разложения ангидрита  $(26,4 \cdot 44)/(2 \cdot 136) = 4,27$

[44 — молекулярная масса  $\text{CO}_2$ ; 26,4 — определено выше];  
 по реакции  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$   $(0,23 \cdot 44)/12 = 0,84$

Всего:  $4,27 + 0,84 = 5,11$  т/ч

Количество компонентов воздуха, перешедших в газ, т/ч:

кислорода 0,61

азота  $5,30 - 2 \cdot 0,61 = 4,1$

Количество образовавшегося  $\text{SO}_2$ :  $\frac{26,4 \cdot 2 \cdot 64}{2 \cdot 136} = 12,4$  т/ч

(64 — молекулярная масса  $\text{SO}_2$ ).

Количество  $\text{CaSO}_4$ , оставшееся в шихте:  $31,7 \cdot 0,868 - 26,4 = 1,1$  т/ч.

Количество образовавшейся  $\text{CaO}$ :  $\frac{26,4 \cdot 2 \cdot 56}{2 \cdot 136} = 10,9$  т/ч

(56 — молекулярная масса  $\text{CaO}$ ).

Количество неразложившихся примесей шихты, т/ч:

из ангидрита  $31,7 - 26,4 - 1,1 = 4,2$

из антрацита  $1,55 \cdot 0,1 = 0,155$

Всего примесей:  $4,2 + 0,155 = 4,36$  т/ч

И окончательно:

Приход		т	Расход		т
сухой ангидрит		31,7	твёрдая фаза		
влага с ним		0,32	CaO		10,9
антрацит		1,55	CaSO <sub>4</sub>		1,1
воздух		5,33	примеси		4,36
			газовая фаза		
			SO <sub>2</sub>		12,4
			CO <sub>2</sub>		5,11
			N <sub>2</sub>		4,1
			O <sub>2</sub>		0,61
			H <sub>2</sub> O		0,32
<hr/>			<hr/>		
Всего		38,90	Всего		38,90

### § 3. КОНТАКТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

#### Очистка печного газа

При производстве серной кислоты контактным способом печной газ, полученный обжигом колчедана, подвергают тонкой очистке от вредных примесей — соединений мышьяка, селена, тумана серной кислоты и остатков огарковой пыли. Вначале газ

очищают от механических примесей в циклонах и электрофильтрах, а затем в процессе тонкой очистки газ охлаждают, увлажняют и пропускают через мокрые электрофильтры, где улавливают частички мышьяково-сернокислотного тумана (рис. II.6). Из по-

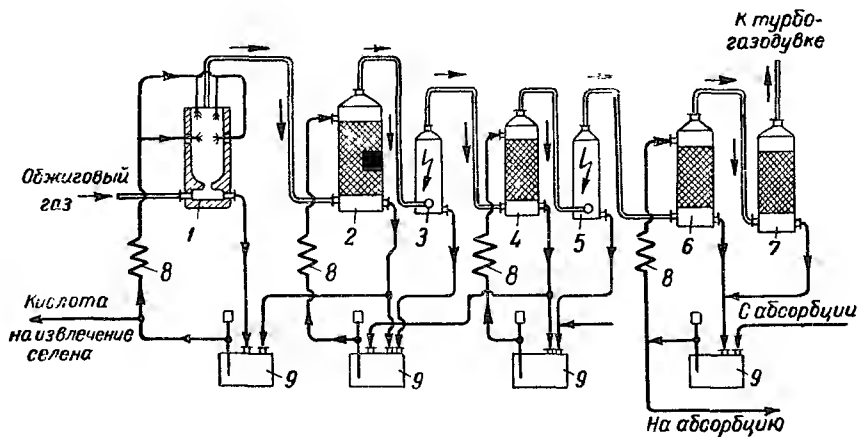


Рис. II.6. Схема отделения тонкой очистки:

1 и 2 — первая и вторая промывные башни; 3 и 5 — мокрые электрофильтры; 4 — увлажнительная башня; 6 — сушильная башня; 7 — брызгоуловитель; 8 — холодильник кислоты; 9 — сборник кислоты.

следнего мокрого электрофильтра газ поступает в сушильные башни, затем, пройдя брызгоуловители, поступает в турбокомпрессор.

Содержание влаги в обжиговом газе зависит от влажности колчедана и воздуха, подаваемого на обжиг.

Из 1000 кг колчедана в обжиговый газ переходит влаги (кг на 1000 кг сухого колчедана)

$$\frac{1000w_{\text{H}_2\text{O}}}{100 - w_{\text{H}_2\text{O}}}$$

( $w_{\text{H}_2\text{O}}$  — содержание влаги во влажном колчедане, %), а из влажного воздуха, также в расчете на 1000 кг сухого колчедана, влаги в газ поступает (кг)

$$a_{\text{H}_2\text{O}}V_{\text{возд}}/1000 \quad (\text{II.17})$$

где  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — содержание влаги в воздухе на 1 м<sup>3</sup> сухого воздуха, г;  $V_{\text{возд}}$  — количество сухого воздуха, поступающего на обжиг, м<sup>3</sup>.

Обычно принимают, что из промывного отделения газ выходит насыщенным водяным паром при температуре, средней между температурой орошающей кислоты и выходящего газа.

Количество воды в газе в расчете на 1 т продукционной контактной кислоты (в кг) можно определить по формуле

$$W_{H_2O} = \frac{228,3a_{H_2O}}{C_{SO_2}\eta \cdot 10} \quad (II.18)$$

где 228,3 — количество  $SO_2$  на 1 т продукционной кислоты,  $m^3$ ;  
 $a_{H_2O}$  — количество водяного пара в 1  $m^3$  газа, г;  
 $C_{SO_2}$  — концентрация  $SO_2$  в сухом обжиговом газе, % (об.);  
 $\eta$  — коэффициент использования  $SO_2$  в продукционной контактной кислоте.

Количество промывной кислоты ( $H_2SO_4$ ) по отношению ко всей продукции (%) можно определить по формуле

$$G_n = \frac{100\eta' C_{SO_3}}{\eta C_{SO_2} + \eta' C_{SO_3}} \quad (II.19)$$

где  $\eta'$  и  $\eta$  — коэффициенты использования  $SO_3$  и  $SO_2$  в продукции системы (практически  $\eta' = 1$ );  
 $C_{SO_2}$  и  $C_{SO_3}$  — содержания  $SO_2$  и  $SO_3$  в обжиговом газе, % (об.).

**Пример II.29.** Газ покидает промывное отделение с температурой 20 °С. Температура орошающей кислоты 40 °С. Определить количество водяного пара, уносимого газом в расчете на 1 т продукции, если концентрация  $SO_2$  в газе 10% (об.) и степень его использования 95%.

*Решение.* По формуле (II.18) находим

$$\frac{228,3 \cdot 30,4}{10 \cdot 0,95 \cdot 10} = 73 \text{ кг}$$

где 30,4 — влагосодержание газа при средней температуре, равной 30 °С, г.

**Пример II.30.** Определить количество промывной кислоты ( $H_2SO_4$ ) (в % по отношению ко всей продукции) при условии, что печной газ содержит 14%  $SO_2$  и 0,5% (об.)  $SO_3$ , а коэффициенты использования  $SO_2$  и  $SO_3$  равны 0,95 и 1.

*Решение.* Для расчета воспользуемся формулой (II.19):

$$G_n = \frac{100 \cdot 1 \cdot 0,5}{0,95 \cdot 14 + 1 \cdot 0,5} = 3,62 \%$$

Режим орошения промывных башен рассчитывают с использованием теплового баланса. Задаваясь температурами газа и кислоты на входе и выходе и принимая потери теплоты 1—2% от прихода, находят количество кислоты, которое необходимо подать в башню.

Габариты башен подбирают по литературным данным [30, с. 491], исходя из общего расхода газа при нормальных условиях. Зная внутренний диаметр, проверяют плотность орошения с тем,

чтобы она удовлетворяла пределам, указанным в таблице. При необходимости изменяют выбранные ранее условия работы башни.

Количество кислоты, подаваемой на орошение сушильной башни, рассчитывают, исходя из условия, что разбавление кислоты не должно превышать 0,5%. Размеры сушильной башни рассчитывают, принимая скорость газа в пределах 0,8—1,2 м/с.

Коэффициент абсорбции  $K$  вычисляют с учетом скорости газа по формуле

$$K = K_0 W^{0.8} \quad (II.20)$$

где  $K_0$  — коэффициент скорости абсорбции паров воды серной кислотой в кг/(м<sup>2</sup>·ч·Па) при скорости газа 1 м/с;

$W$  — фиктивная скорость газа в башне, м/с.

Значения  $K_0$  для серной кислоты разной концентрации при 50 °С:

$C_{H_2SO_4}, \%$ . . . . .	80	85	90	95	97	98
$K_0 \cdot 10^4$ . . . . .	1,9	2,3	2,5	2,6	2,8	3

**Пример II.31.** В печи сжигают 150 т/ч колчедана. Из 1 т колчедана получается 2549,7 м<sup>3</sup> газа при н. у.; его плотность при н. у. 1,42 кг/м<sup>3</sup>. Температура выходящего из печи газа 400 °С. Определить количество циклонов НИИОГАЗ, которое необходимо поставить для очистки газа перед электрофильтрами.

*Решение.* Расчет циклона НИИОГАЗ производим по формуле

$$\left(\frac{V}{F}\right)^2 = \frac{\Delta P \cdot 2g}{1030\rho}$$

где  $V$  — объем газа, м<sup>3</sup>/с;

$F = \pi d^2/4$  — площадь циклона, м<sup>2</sup>;

$\rho$  — плотность газа при рабочей температуре, кг/м<sup>3</sup>;

$\Delta P$  — гидравлическое сопротивление циклона.

Объем газа в рабочих условиях:

$$\frac{150}{24 \cdot 3600} \cdot 2549,7 \cdot \frac{273 + 400}{273} = 10,9 \text{ м}^3/\text{с}$$

Принимаем по практическим данным  $\Delta P = 430$  Па.

Плотность газа:

$$\rho = 1,42 \cdot \frac{273}{273 + 400} = 0,577 \text{ кг/м}^3$$

Общее поперечное сечение всех циклонов,

$$\sqrt{\frac{10,9}{\frac{430 \cdot 2 \cdot 9,81}{1030 \cdot 0,575}}} = 2,9 \text{ м}^2$$

Диаметр корпуса циклона по конструктивным соображениям должен быть не больше 800 мм. Принимаем диаметр циклона 700 мм. Тогда число параллельно работающих циклонов:

$$2,9/(0,785 \cdot 0,7^2) = 7,5, \text{ т. е. } 8 \text{ шт.}$$

**Пример II.32.** Выбрать число электрофильтров и их тип для очистки 63 495 м<sup>3</sup>/ч печного газа. Температура газа 350 °С. Скорость газа в электрофильтре принимаем равной 0,5 м/с.

*Решение* Объем газа при рабочих условиях:

$$63\,495 \frac{273 + 350}{273} = 144\,896 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Общее сечение электрофильтра:  $144\,896/(3600 \cdot 0,5) = 81 \text{ м}^2$ .

Пользуясь специальной таблицей [30, с. 259], выбираем 4 электрофильтра ОГ-3-20 с общим живым сечением  $4 \cdot 20 = 80 \text{ м}^2$ .

**Пример II.33.** Составить материальный баланс первой промывной башни производства серной кислоты контактным методом.

**И с х о д н ы е д а н н ы е**

Состав и количество газа (при н. у.), поступающего в промывное отделение:

	% (об.)	м <sup>3</sup> /ч
SO <sub>2</sub> . . . . .	13	15 470
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,3	357
O <sub>2</sub> . . . . .	3,4	4 050
N <sub>2</sub> . . . . .	83,1	99 000
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	7 250

Башню орошают 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с температурой 50 °С. Газ покидает башню с температурой 115 °С.

*Решение.* Для расчета условно принимаем:

в башне полностью поглощается серный ангидрид с образованием 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

половина образовавшейся кислоты уносится в виде брызг во вторую башню и возвращается в цикл 1-й промывной башни в виде 30%-ной кислоты;

количество влаги, уносимой газом из башни, определяем, исходя из средней температуры между орошающей кислотой и выходящим газом, т. е.:  $(115 + 50)/2 = 82,5 \text{ °С}$ .

Давление пара H<sub>2</sub>O над 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при этой температуре равно 11 452,2 Па (85,9 мм рт. ст.) [30, с. 107]. Следовательно, из первой промывной башни с газом уходит влаги

$$\frac{118\,877 \cdot 11\,452,2}{101\,323,2 - 11\,452,2} = 15\,150 \text{ м}^3/\text{ч} = 12\,175 \text{ кг/ч}$$

где  $118\,877 = 15\,470 + 357 + 4050 + 99\,000$  — м<sup>3</sup> сухого газа.

Из цикла орошения 1-й промывной башни выводится 60%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в количестве:

$$\frac{(357 \cdot 80)/22,4 \cdot 98}{80 \cdot 0,6} = 2600 \text{ кг/ч}$$

Содержание воды в ней:  $2600 - (357 \cdot 80) / 22,4 = 1330$  кг, где 80 и 98 — молекулярные массы  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Во 2-ю промывную башню с брызгами поступает 60%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $2600 \cdot 0,5 = 1300$  кг, содержащей, кг:

$$\text{SO}_3 \quad (1300 \cdot 0,6) \cdot 80 / 98 = 636$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 1300 - 636 = 664$$

Эта кислота разбавляется во 2-й промывной башне и в виде 30%-ной возвращается в цикл орошения 1-й промывной башни. Всего возвращается, кг:

$$\text{SO}_3 \quad 636$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad (1300 \cdot 0,6) / 0,3 - 636 = 1960$$

Баланс первой промывной башни по воде:

Приход воды	кг	Расход воды	кг
с газом . . . . .	5 800	с газом во 2-ю промывную башню . . . . .	12 175
из 2-й промывной башни в виде 30%-ной $\text{H}_2\text{SO}_4$ . .	1 960	с брызгами в виде 60%-ной $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	664
добавляется вода в 1-ю промывную башню (по разности между приходом и расходом) . . . . .	6 409	выводится в составе продукционной 60%-ной $\text{H}_2\text{SO}_4$	1 330
<b>Всего . . . . .</b>	<b>14 169</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>14 169</b>

**Пример II.34.** Составить тепловой баланс первой стадии промывки печного газа и определить размеры промывной башни.

Исходные данные: производительность завода 100 000 т/год моногидрата; расход колчедана 0,878 т на 1 т моногидрата. Из 1 т колчедана получают 2916 м<sup>3</sup> печного газа, содержащего 9,6% (об.)  $\text{SO}_2$  и 74 кг водяного пара, примешанного к этому газу.

Температура поступающего газа 300 °С, уходящего 115 °С. Промывной аппарат питается 76%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; температура поступающей кислоты 50 °С. Планово-предупредительный ремонт осуществляется в течение всего года; на капитальный ремонт завод останавливают на 10 дней в году.

*Решение.*

Приход теплоты

Теплота, приносимая сухим газом:

$$\text{расход колчедана равен } \frac{100\,000 \cdot 0,878}{(365 - 10) \cdot 24} = 10,32 \text{ т/ч}$$

$$\text{количество сухого печного газа при н. у. } 10,32 \cdot 2916 = 30\,100 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\text{энтальпия сухого газа } Q_1 = 30\,100 \cdot 1,38 \cdot 300 = 12\,458\,500 \text{ кДж/ч}$$

$$[1,38 - \text{теплоемкость печного газа, кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})].$$

Теплота, приносимая содержащимся в газе водяным паром:  
количество водяного пара, находящегося в газе —

$$74 \cdot 10,32 = 763 \text{ кг/ч}$$

тогда  $Q_2 = 763 \cdot 2710 = 2\,067\,800$  кДж/ч  
[2710 — энтальпия водяного пара при 300 °С, кДж/кг]

Теплота, вносимая поступающей кислотой:

$$Q_3 = L \cdot 96,8 \text{ кДж/ч}$$

( $L$  — количество кислоты, кг/ч; 96,8 — энтальпия 76%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50 °С, кДж/кг).

Общий приход теплоты:  $Q_{\text{прих}} = 12\,458\,500 + 2\,067\,800 + 96,8 L$  кДж.

Р а с х о д т е п л о т ы

Теплота, уносимая сухим газом:

$$Q'_1 = 30100 \cdot 1,38 \cdot 115 = 4\,775\,800 \text{ кДж/м}^3$$

Теплота уносится и содержащимся в газе водяным паром. Для нахождения количества водяного пара в газе надо знать давление водяного пара над 76%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при средней температуре между температурами входящей кислоты и выходящего газа, равной:  $(50 + 115)/2 = 82,5$  °С.

Так как над такой кислотой в парах находится практически только вода, то можно воспользоваться данными о полном давлении пара над кислотой. В данном случае оно равно 1866,2 Па (14 мм рт. ст.). Поэтому, количество водяного пара, уносимого газом, равно:

$$\frac{30100 \cdot 1866,2 \cdot 18}{(101323,2 - 1866,2) \cdot 22,4} = 453,8 \text{ кг}$$

И окончательно количество теплоты, уносимой паром

$$Q'_2 = 453,8 \cdot 2708,8 = 1\,229\,300 \text{ кДж}$$

где 2708,8 — энтальпия водяного пара при 92,5 °С, кДж/кг.

Теплопотери  $Q'_3$  принимаем равными 5% от общего прихода тепла.

Теплота, у н о с и м а я вытекающей из промывателя кислотой. Принимаем температуру кислоты, согласно практическим данным, 88 °С. Изменением  $L$ , т. е. количеством вытекающей кислоты по сравнению с поступающей, при составлении теплового баланса можно пренебречь, так как оно относительно мало. Поэтому можно принять, что:  $Q'_4 = 175,1L$ . Здесь 175,1 — энтальпия 76%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 88 °С, кДж/кг.

Общий расход теплоты:

$$Q_{\text{расх}} = 4\,775\,800 + 1\,229\,300 + Q'_3 + 175,1 L \text{ кДж/кг}$$



Приравнивая расход и приход теплоты, с учетом, что  $Q_3$  равно 5% от прихода, получим:

$$0,95 (12\,458\,500 + 2\,067\,800 + 96,8L) = \\ = 4\,775\,800 + 1\,229\,300 + 17,5L$$

Отсюда находим

$$L = 93\,800 \text{ кг/ч или } 93\,800/1680 = 55,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

где  $1680 \text{ кг/м}^3$  — плотность серной кислоты.

Размеры 1-й промывной башни для очистки печного газа в количестве  $30\,100 \text{ м}^3/\text{ч}$  выбираем, исходя из того, что практически объем орошаемой части полой башни предусматривают в пределах  $2-4 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$  газа при нормальных условиях [30, с. 491].

Башня должна иметь объем:  $30\,100/1000 \times 4 = 120 \text{ м}^3$ .

Принимая скорость газа в башне  $1 \text{ м/с}$ , получим ее сечение, диаметр и высоту:

$$S = 30\,100 (3600 \cdot 1) = 8,4 \text{ м}^2; \quad \varnothing = 3,3 \text{ м};$$

$$h = 120/8,4 = 14 \text{ м}$$

**Пример II.35.** Исходя из условий предыдущего примера, определить площадь поперечного сечения промывного аппарата, работающего при пенном режиме, количество полок в аппарате и его высоту (рис. II.7).

*Решение.* Для расчета площади поперечного сечения пенного аппарата определяем объем поступающего газа при рабочих условиях (объемом влаги газа пренебрегаем):

$$V_r = 30\,100 \frac{273 + 300}{273} = 63\,200 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Принимаем скорость газа в полном сечении аппарата  $W = 2,5 \text{ м/с}$ . Тогда площадь сечения аппарата:

$$S = \frac{V_r}{W \cdot 3600} = \frac{63\,200}{2,5 \cdot 3600} = 7,1 \text{ м}^2$$

При квадратном сечении аппарата длина его стороны равна:  $\sqrt{7,1} = 2,65 \text{ м}$ . При этом интенсивность потока жидкости на решетке аппарата равна

$$i = 55,8/2,65 = 21,1 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$$

что обеспечивает нормальную его работу.

Определяем необходимое количество полок в пенном аппарате. К. п. д. теплопередачи на одной полке по данным опыта равно  $0,8$ .

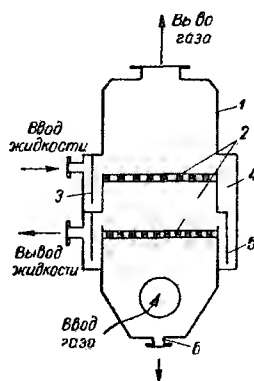


Рис. II.7. Принципиальная схема двухполочного пенного аппарата:

1 — корпус; 2 — решетка; 3 — приемная коробка; 4 — сливная труба; 5 — гидравлический затвор; 6 — штуцер.

Следовательно, на первой полке аппарата процесс теплопередачи пройдет на 80%, на второй полке к. п. д. также 0,8 или процесс теплопередачи пройдет на 16%  $[(100 - 80)\% \cdot 0,8 = 16\%]$  и далее на третьей полке на 3,2%  $[(100 - 80 - 16)\% \cdot 0,8 = 3,2\%]$

Таким образом, при использовании для процесса трех полок общий к. п. д. аппарата равен:  $0,8 + 0,16 + 0,032 = 0,992$ , что вполне достаточно.

Принимая расстояние между полками аппарата 1 м и подрешеточную и надрешеточную часть аппарата по 1,5 м, получим общую высоту аппарата:

$$h = 1,5 + 1 + 1 + 1,5 = 5 \text{ м}$$

**Пример II.36.** Определить потери  $\text{SO}_2$  с первой промывной кислотой, если она отводится на склад в количестве 7 т/ч с концентрацией 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и температурой 100 °С. Содержание  $\text{SO}_2$  в газе 15% (об.).

*Решение.* По литературным данным [30, с. 77, табл. II.35] находим, что в этих условиях растворимость  $\text{SO}_2$  в серной кислоте ( $P_{\text{SO}_2} = 101\,323,2$  Па) равна 0,48 г на 100 г кислоты.

Следовательно, общие потери равны:

$$\frac{0,48 \cdot 10 \cdot 7 \cdot 15}{100} = 5,04 \text{ кг}$$

**Пример II.37.** Рассчитать оросительный холодильник для 1-й промывной кислоты. Начальная температура кислоты 90 °С, конечная 60 °С. Количество охлаждаемой кислоты с концентрацией 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 т/ч, ее теплоемкость 2,28 кДж/(кг · К). Начальная температура воды 25 °С, конечная 40 °С.

Для холодильника использовать трубы из графитопласта АТМ-1.

*Решение.*

Тепловая нагрузка холодильника:  $Q = 100\,000 \cdot 2,28 (90 - 60) = 6\,825\,000$  кДж/ч.

Средняя разность температур при работе холодильника:

$$\begin{array}{l} 90 \rightarrow 60 \\ 50 \leftarrow 20 \end{array} \quad t_{\text{ср}} = \frac{40 + 40}{2} = 40 \text{ °С}$$

Принимаем скорость движения кислоты в трубах холодильника 0,6 м/с. Необходимое сечение труб

$$S = \frac{G}{3600 \rho w} = \frac{100\,000}{3600 \cdot 1498 \cdot 0,6} = 0,031 \text{ м}^2$$

где 1498 — плотность 60%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кг/м<sup>3</sup>.

Выбираем графитопластовые трубы Новочеркасского электродного завода диаметром 90×114 мм [30, с. 266]:

площадь сечения одной трубы—

$$f = 0,785d^2 = 0,785 \cdot 0,09^2 = 0,0064 \text{ м}^2$$

число параллельных секций—

$$m = S/f = 0,031/0,0064 = 4,85, \text{ принимаем } m = 5$$

Если  $m = 5$ , то  $S = 0,032 \text{ м}^2$ , т. е. скорость кислоты в трубах холодильника практически не изменится.

Поверхность холодильника:  $F = Q/K \Delta t_{\text{ср}}$ .

Коэффициент теплопередачи для графитопластовых материалов принимают в пределах 600—800 кДж/(кг·ч·К).

Полагая для расчета  $K = 700$ , получим необходимую поверхность:

$$F = 6\,825\,000/(700 \cdot 40) = 245 \text{ м}^2$$

Длина труб в каждой секции (считая поверхность по внутреннему диаметру):

$$L = F/\pi d_{\text{вн}} m = 245/(3,14 \cdot 0,09 \cdot 5) = 173 \text{ м}$$

Если секция состоит из 2-х рядов по горизонтали, а длина холодильника 6 м (кратное 3 м — [30, с. 266]), то число вертикальных рядов в секции равно:  $173/(2 \cdot 6) = 14,4$ , т. е. 15.

Расход воды на орошение холодильника:

$$\frac{6\,825\,000}{(40 - 20) \cdot 4,19 \cdot 1000} = 82 \text{ м}^3/\text{ч}$$

**Примечание.** Метод расчета оросительных холодильников может быть использован и для других стадий сернокислотного производства. Но отличие состоит в том, что для крепких кислот холодильники делают из стальных труб [30, с. 260].

**Пример II.38.** Составить материальный баланс сушильного отделения на 1000 кг колчедана.

Исходные данные. Состав сухого газа и количество его на 1000 кг колчедана:

	% (об.)	м <sup>3</sup>	кг
SO <sub>2</sub> . . . . .	9,6	277	791
O <sub>2</sub> . . . . .	7,9	228	324
N <sub>2</sub> . . . . .	82,5	2377	2970
<b>Всего . . . . .</b>	<b>100</b>	<b>2879</b>	<b>4085</b>

Водяных паров в газе 138 м<sup>3</sup> или 111 кг.

Газ разбавляется воздухом до 7,5% (об.) SO<sub>2</sub>, т. е. до концентрации, оптимальной для процесса контактирования. Водяные пары поглощаются 94%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и кислота разбавляется до 93,5%. Уходящий из сушильного отделения газ содержит 0,2 г/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

*Решение.*

Объем сухого газа после разбавления его воздухом:  
 $(277 \cdot 100) / 7,5 = 3700 \text{ м}^3$ .

Количество сухого воздуха, которое надо добавить к газу:  
 $3700 - 2879 = 821 \text{ м}^3$ .

Принимаем относительную влажность воздуха равной 50% и температуру воздуха 23 °С. Этой температуре соответствует давление насыщенного водяного пара 2786,4 Па (20,9 мм рт. ст.).

Количество влаги, вносимой воздухом:

$$\frac{821 \cdot 2786,4 \cdot 0,5}{101323,2 - 2786,4 \cdot 0,5} = 11,5 \text{ м}^3$$

Состав воздуха:

		м <sup>3</sup>	кг
O <sub>2</sub> . . . . .	821 · 0,21 =	172	246
N <sub>2</sub> . . . . .	821 · 0,79 =	649	811
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	11,5	9,2

Общее количество влаги, вносимой газом и воздухом: 111 + 9,2 = 120,2 кг.

Количество влаги в газе, уходящем из сушильного отделения:  
 $(3700 \cdot 0,2) / 1000 = 0,7 \text{ кг}$ .

Количество влаги, поглощаемое кислотой: 120,2 — 0,7 = 119,5 кг.

Количество кислоты  $x$ , необходимое для осушки газа, определяем из уравнения баланса моногидрата в поступающей и уходящей кислоте:

$$x \cdot 0,94 = (x + 119,5) \cdot 0,935; \quad x = 24 \text{ 000 кг}$$

Объем кислоты при плотности 1800 кг/м<sup>3</sup>: 24 000/1800 = 13,3 м<sup>3</sup>.

Исходя из практических данных, принимаем, что 0,3% (об.) SO<sub>2</sub> извлекается из газа, растворяясь в серной кислоте. Количество растворившейся в кислоте двуокиси серы:

$$277 \cdot 0,003 = 0,83 \approx 1 \text{ м}^3 \text{ или } 791 \cdot 0,003 \approx 2 \text{ кг}$$

Выходящий из сушильного отделения газ содержит:

		м <sup>3</sup>	кг
SO <sub>2</sub> . . . . .	277 — 1 =	276	789
N <sub>2</sub> . . . . .	2374 + 649 =	3021	3781
O <sub>2</sub> . . . . .	228 + 172 =	400	570
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,7

Количество выходящей из сушильного отделения кислоты: 24 000 + 119,5 + 2 = 24 121,5 кг.

Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в этой кислоте  $(24 \text{ 000} \cdot 0,94) / 24 \text{ 121,5} = 93,5\%$ .

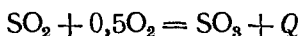
Ниже приведен сводный материальный баланс:

Приход		кг	м <sup>3</sup>	Расход		кг	м <sup>3</sup>
Газ	SO <sub>2</sub> . . . . .	791	277	Газ	SO <sub>2</sub> . . . . .	789	276
	N <sub>2</sub> . . . . .	2 970	2377		N <sub>2</sub> . . . . .	3 781	3021
	O <sub>2</sub> . . . . .	324	228		O <sub>2</sub> . . . . .	570	400
	H <sub>2</sub> O . . . . .	111	138		H <sub>2</sub> O . . . . .	1	—
Воздух	N <sub>2</sub> . . . . .	811	649	Серная кислота (93,5%)		24 122	—
	O <sub>2</sub> . . . . .	246	172				
	H <sub>2</sub> O . . . . .	9	11				
Серная кислота (94%) . . . . .	24 000	—					
Всего . . . . .		29 262		Всего . . . . .		29 263	

Примечание. Расчет размеров сушильной башни см. [1, с. 180].

## Контактное окисление сернистого газа

### Реакция окисления



идет с уменьшением объема реакционной смеси и с выделением теплоты, которая в интервале 400—700 °С с достаточной для практического использования точностью может быть подсчитана по формуле

$$Q = 101\,420 - 9,26T \text{ кДж/кмоль}$$

где  $T$  — температура, К.

Для окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> в промышленных условиях применяют ванадиевые контактные массы, содержащие V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в качестве активного начала, пиросульфат щелочного металла K(Na)S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в качестве активатора и носитель, состоящий из алюмосиликатов, аморфной кремневой кислоты и других инертных примесей.

В современных контактных аппаратах с целью приближения температуры к оптимальной, газовая смесь проходит последовательно несколько слоев контактной массы, между которыми в специальных теплообменниках газ охлаждается. Используют аппараты, в которых после контакта в отдельных слоях газ охлаждается вводимым холодным воздухом или печным газом.

Равновесная степень превращения (степень контактирования) может быть подсчитана по формуле:

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5ax_p}{P(b - 0,5ax_p)}}} \quad (\text{II.21})$$

Здесь  $a$  и  $b$  — начальные концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  в смеси, % (об.);

$P$  — общее давление газовой смеси, Па;

$K_p$  — константа равновесия реакции,  $\text{Па}^{-0,5}$ , равная

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot 318,3 \sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

где  $P_{\text{SO}_3}$ ,  $P_{\text{SO}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  — равновесные парциальные давления  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , Па.

Константа  $K_p$  зависит от температуры: \*

$t, ^\circ\text{C}$	$K_p, \text{Па}^{-0,5}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_p, \text{Па}^{-0,5}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_p, \text{Па}^{-0,5}$
390	1,75	450	0,43	525	0,099
400	1,39	475	0,25	575	0,043
425	0,76	500	0,156	600	0,029

С достаточной для практического использования точностью в интервале 400—700 °С значение  $K_p$  может быть подсчитано по уравнению:

$$\lg K_p = \frac{4250}{T} - 7,1552$$

Величина  $x_p$  входит в уравнение (II.21) в неявном виде. Ее определяют методом последовательных приближений: задаваясь ожидаемым значением  $x_p$ , его подставляют в правую часть уравнения и если после вычисления полученное значение  $x_p$  существенно отличается от предварительно принятого, расчет повторяют.

Расчет  $x_p$  производят тогда, когда невозможно воспользоваться данными таблиц, характеризующими равновесную степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в газовой смеси, полученной при обжиге разного серосодержащего сырья, см. [30, с. 502—504].

Скорость реакции окисления  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  на ванадиевом катализаторе описывается уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{PK_c}{a} \cdot \frac{b - ax/2}{1 - ax/2} \cdot \frac{1 - x}{1 - 0,2x} \left\{ 1 - \left[ \frac{x}{318,3K_p(1-x)} \right]^2 \frac{1 - ax/2}{b - ax/2} \right\}$$

где  $x$  — достигаемая степень превращения, доли единицы;

$\tau$  — время контакта, с;

$P$  — общее давление, Па;

$a$  и  $b$  — начальные концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , доли единицы;

$K_c$  — константа скорости реакции,  $\text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ;

$K_p$  — константа равновесия,  $\text{Па}^{-0,5}$ .

\* При использовании для расчета значений  $K_p$  в  $\text{атм}^{-0,5}$ , необходимо табличное значение [30, с. 502]  $K_p$  разделить на 318,3.

Если обозначить

$$\frac{(b - ax/2)}{(1 - ax/2)} = \beta$$

получаем:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{PK_c}{a} \frac{1-x}{1-0,2x} \left\{ \beta - \left[ \frac{x}{318,3K_p(1-x)} \right]^2 \right\} \quad (\text{II } 22)$$

Для температур выше 400 °С константа скорости реакции может быть подсчитана по уравнению Аррениуса

$$K_c = K_0 e^{-E/RT}$$

где  $K_0$  — коэффициент, характерный для катализатора и не зависящий от температуры;

$E$  — энергия активации, кДж/моль;

$R$  — газовая постоянная, равная 8,314 кДж/(моль · К).

Для расчета константы скорости окисления сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе в интервале 440—530 °С можно принять значения:  $E = 59\,900$  Дж/моль и  $K_0 = 0,222$ .

В табл. II.1 приведены константы скорости окисления.

Таблица II.1

Значения константы скорости реакции окисления  $\text{SO}_2$  на промышленном катализаторе БАВ

$t, ^\circ\text{C}$	$K_c \cdot 10^5, \text{c}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_c \cdot 10^5, \text{c}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$	
			$x > 0,6$	$x < 0,6$
530 и выше	2,77	460	1,16	0,98
520	2,46	450	1,70	0,39
510	2,20	440	0,87	0,21
500	1,94	430	0,46	0,11
490	1,71	420	0,23	0,059
485	1,61	410	0,11	0,029
480	1,51			
470	1,33			

Примечание. При использовании значений  $K_c$ , выраженных в  $\text{c}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , необходимо табличные значения разделить на 101 323.

Для каждой заданной степени превращения имеется оптимальная температура, соответствующая максимальной скорости процесса. При низких температурах, вдали от равновесия, скорость реакции возрастает с ростом температуры из-за роста константы скорости реакции, а при высоких температурах, по мере

приближения системы к равновесию скорость реакции замедляется (рис. II.8).

Кривая 1 соответствует определенной степени превращения  $x_1$ . Для другого значения ( $x_2$ ) при условии, что  $x_1 > x_2$  кривая 2 располагается выше. Серия подобных кривых позволяет получить кривую оптимальных температур, проходящую через точки, отвечающие максимумам на кривых 1, 2 и т. д.

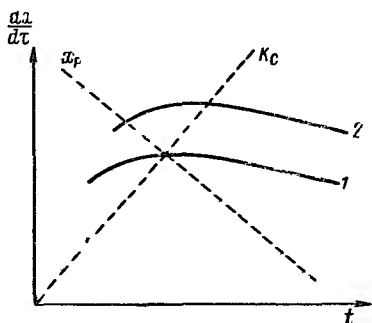


Рис. II.8. Зависимость скорости окисления  $\text{SO}_2$  от температуры при различных степенях превращения:

$K_c$  — зависимость  $dx/dt$  от константы скорости реакции;  $x_p$  — зависимость  $dx/dt$  от равновесной степени превращения.

Оптимальную температуру вычисляют из уравнения, определяющего экстремум функции:

$$\left[ \frac{d(dx/dt)}{dT} \right]_{x=\text{const}} = 0$$

Алгебраическое выражение этого уравнения для ванадиевой контактной массы позволяет определять оптимальную температуру по уравнению:

$$t_{\text{оп}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{b-0,5ax}{100-0,5ax}}} + 4,937} \quad (\text{II } 23)$$

Обычно для построения оптимальной кривой используют литературные данные [30, с. 530, табл. IX.20].

Объем контактной массы вычисляют по формуле

$$V = cV_r \tau_0$$

где  $V_r$  — объем газа при н. у.,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$c$  — коэффициент запаса, вводимый вследствие возможного отклонения режима от предполагаемого, а также вследствие снижения активности катализатора в процессе эксплуатации, см. [30, с. 550, табл. IX.29];

$\tau_0$  — фиктивное время соприкосновения газа с катализатором, с.

Время соприкосновения газа с катализатором определяют одним из трех способов.



I. Если газ, поступающий на контактирование, близок по составу к приведенному в табл. IX.17 или IX.18 [30, с. 519—520], то используют эти таблицы.

II. Так как время контакта — величина, обратная скорости процесса окисления; расчет ведут по уравнению (II.22), представив его в следующем виде:

$$\frac{d\tau}{dx} = \frac{PK}{1-x} \frac{a(1-0,2x)}{\left\{ \beta - \left[ \frac{x}{318,3K_p(1-x)} \right]^2 \right\}} \quad (II.24)$$

В практических условиях температура и степень превращения изменяются в ходе процесса, следовательно, изменяется равновесная степень превращения и константа скорости реакции. Для определения времени контакта уравнение (II.24) интегрируют графически: находят несколько значений  $d\tau/dx$  для изотермических условий при заданных  $a$  и  $b$  для нескольких произвольных значений  $x$ , например 0,1; 0,2; 0,3 и т. д. Полученные данные позволяют построить кривую в координатах  $d\tau/dx - x$ . Затем на этот же график наносят несколько кривых-изотерм, построенных также для других температур, рис. II.9.

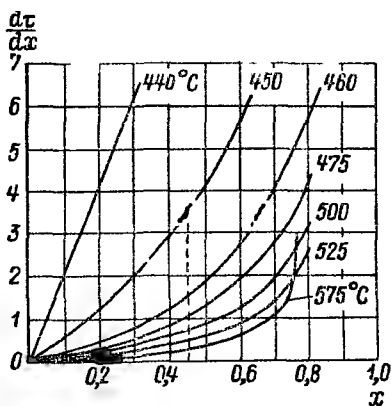


Рис. II.9. Диаграмма  $d\tau/dx - x_0$ . Масштаб 1 клетка = 0,1 с.

По такой диаграмме можно определить время контакта, требуемое для достижения заданной степени превращения при некоторой определенной температуре. Для этого надо восстановить перпендикуляр из точки с желаемой степенью превращения на оси абсцисс до пересечения с кривой-изотермой. Площадь, заключенная между осью абсцисс, перпендикуляром и кривой, и есть искомое время контакта. На рис. II.9 эта площадь для  $t = 450^\circ$  и  $x = 0,45$  включает 8 прямоугольников; размер каждого из них  $1 \times 0,1 = 0,1$  с; таким образом, время контакта равно примерно  $0,1 \times 8 = 0,8$  с.

Процесс окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  идет с выделением тепла. Температура газовой смеси по мере продвижения в контактной массе повышается. Чтобы учесть это, расчет на диаграмме ведут по небольшим участкам по изменению степени превращения, полагая на каждом участке температуру постоянной.

Температуру газа на первом участке принимают равной температуре входящего газа, а на последующих — она равна тем-

пературе в конце предыдущего участка и определяется по уравнению

$$t_k = t_n + \lambda \Delta x \quad (\text{II.25})$$

где  $t_n$  и  $t_k$  — начальная и конечная температура в слое, °С;  
 $\Delta x$  — изменение степени превращения ( $x_k - x_n$ ), доли единицы;

$\lambda$  — максимальное увеличение температуры газа при изменении степени превращения от 0 до 1 в адиабатических условиях, К.

Коэффициент  $\lambda$  может быть рассчитан по формуле

$$\lambda = 42,3 (a/C)$$

где  $a$  — начальная концентрация сернистого ангидрида, % (об.);  
 $C$  — средняя теплоемкость газовой смеси, кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Значения  $\lambda$  для газовых смесей с различным содержанием SO<sub>2</sub>:

SO <sub>2</sub> , % (об.)	$\lambda$ , К	SO <sub>2</sub> , % (об.)	$\lambda$ , К
2	60	9	252
3	89	10	271
4	117	11	303
5	145	12	328
6	173	14	378
7	200	17	440
7,5	213	20	506
8	226	62,5	1150

Время контакта рассчитывают по соответствующей кривой при температуре в начале участка (или при средней температуре на участке) в пределах изменения степени превращения от  $x_n$  до  $x_k$ .

III. Уравнение (II.24) может быть использовано с достаточной для практики точностью в случае подсчета времени контакта аналитическим путем. Для этого каждый слой контактной массы разбивают на несколько произвольно выбранных участков (4—8), принимая для каждого из них

$$\frac{d\tau}{dx} \approx \frac{\Delta\tau}{\Delta x}$$

где  $\Delta\tau$  — время контакта на участке, с;  
 $\Delta x = x_k - x_n$  — степень превращения в начале и в конце участка.

Уравнение (II.24) тогда записывают в следующем виде:

$$\Delta\tau = \frac{1 - 0,2x}{PK_c(1-x)} \frac{a \Delta x}{\beta - \left[ \frac{x}{318,3K_p(1-x)} \right]^2} \quad (\text{II.26})$$

Значения переменных, входящих в уравнение, рассчитывают для средней температуры на входе и выходе из участка.

Общее время контакта в слое есть сумма составляющих для отдельных участков

$$\tau = \sum \Delta \tau$$

С увеличением числа участков, на которые разбивают слой, точность расчета повышается. Рекомендуется первый слой разбивать на 7—8 участков, второй — на 3—4, а последующие — на 2—3.

Диаметр контактного аппарата подсчитывают, принимая скорость газового потока в полном сечении аппарата равной 0,25—0,30 м/с (н. у.).

Вначале находят площадь сечения аппарата по формуле  $S = V_r/W_r$ , а затем по выражению  $D = \sqrt{S/0,785}$  диаметр аппарата. Здесь  $S$  — сечение аппарата, м<sup>2</sup>;  $V_r$  — секундный объем газа, м<sup>3</sup>/с;  $W_r$  — скорость газа в аппарате, м/с.

Зная площадь сечения и объем катализатора в каждом слое, находят высоту слоя катализатора на каждой полке.

Гидравлическое сопротивление слоя контактной массы можно подсчитать по формуле

$$\Delta P = 6620 W^{1,7} \rho^{0,7} h$$

где  $W$  — фиктивная скорость газа в контактном аппарате, м/с;

$\rho$  — плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;

$h$  — высота слоя контактной массы, м.

Общее гидравлическое сопротивление аппарата подсчитывают, как суммарное по слоям плюс 1000—1500 Па (на сопротивление решеток и теплообменных элементов).

**Пример II.39.** Можно ли при 550°С и атмосферном давлении достичь степени окисления 0,9 если газ содержит 7% SO<sub>2</sub> и 11% (об.) O<sub>2</sub>?

*Решение.* Подставим в уравнение (II.21) заданные значения  $x_p = 0,9$ ,  $a = 7$ ,  $b = 11$ :

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5 \cdot 7 \cdot 0,9}{101 \cdot 323 (11 - 0,5 \cdot 7 \cdot 0,9)}}} = 0,9,$$

Решая это уравнение относительно  $K_p$ , получим  $K_p = 0,099$ . В действительности, при 550°С значение  $K_p$  равно 0,064. Следовательно, при заданных условиях достигнуть окисления на 90% невозможно.

Об этом же свидетельствуют и литературные данные [1. с. 470]: температуре 550°С соответствует равновесная степень превращения 87%.

**Пример II.40.** Производительность контактного аппарата 1080 т/сут моногидрата. Газ, поступающий в аппарат, содержит 7,5% (об.) SO<sub>2</sub>. Принимая коэффициент использования SO<sub>2</sub> равным 98%, определить объем газа (н. у.), поступающий в контактный аппарат за 1 ч.

*Решение:*

$$\frac{1080 \cdot 1000 \cdot 22,4}{24 \cdot 98 \cdot 0,98 \cdot 0,075} = 139\,500 \text{ м}^3/\text{ч}$$

**Пример II.41.** Подсчитать объемную скорость газа в контактном аппарате, если объем катализатора в нем 15 м<sup>3</sup>, а расход газа 9000 м<sup>3</sup>/ч.

*Решение:*  $9000/15 = 600 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ .

**Пример II.42.** Определить равновесную степень превращения SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> в первом слое катализатора при следующих условиях: температура газа на входе в слой равна 415 °С, на выходе из слоя 575 °С; исходный газ содержит 11,85% SO<sub>2</sub> и 8,9% (об.) O<sub>2</sub>; давление принято равным 101,3 кПа.

*Решение.* Для определения равновесной степени превращения  $x_p$  воспользуемся формулой (II.21). Для 575 °С  $K_p = 0,043$  (см. стр. 61). Для 575 °С и газа, содержащего 7% (об.) SO<sub>2</sub>, т. е. менее концентрированного, чем задан, равновесная степень превращения по литературным данным [1, с. 470] равна 0,806. Подставив вначале это значение в правую часть уравнения (II.21), найдем, что правая и левая части уравнения не равны друг другу. Уменьшая значение  $x_p$ , подставляемое в правую часть уравнения, добиваемся тождества в уравнении и получаем:

$$x_p = \frac{0,043}{0,043 + \sqrt{\frac{100 - 0,5 \cdot 11,85 \cdot 0,77}{101\,300(8,9 - 0,5 \cdot 11,85 \cdot 0,77)}}} = 0,76$$

**Пример II.43.** В первый слой контактного аппарата поступает газовая смесь с температурой 440 °С и содержанием SO<sub>2</sub> 7,5% (об.). За счет теплоты реакции температура газа повышается до 590°. Определить степень превращения SO<sub>2</sub> в слое ( $x_1$ ).

*Решение.* Согласно данным, приведенным на стр. 65, при полном окислении SO<sub>2</sub> в адиабатических условиях температура газа увеличится на 213 °С.

И окончательно:

$$x_1 = \frac{590 - 440}{213} = 0,70$$

**Пример II.44.** В контактный аппарат всего поступает 133 000 м<sup>3</sup>/ч газа. После первого слоя газ охлаждают за счет введения части газа с температурой 220 °С. Температура газа на входе во второй слой должна быть 480 °С; газ, покидающий первый слой, имеет температуру 590 °С.

Определить объемы газовых потоков, поступающих в первый слой ( $V_1$ ) и после первого слоя ( $V_2$ ):  $V_1 = 133\,000 - V_2$ .

*Решение.* Составим уравнение теплового баланса в точке входа газа во второй слой

$$590V_1 \cdot 1,33 + 220V_2 \cdot 1,33 = 133\,000 \cdot 1,33 \cdot 480$$

где 1,33 — теплоемкость газа, кДж/(м<sup>3</sup> · К).

Далее:

$$590(133\,000 - V_2) + 220V_2 = 133\,000 \cdot 480;$$

$$V_2 = \frac{133\,000 \cdot 110}{370} = 39\,450 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_1 = 133\,000 - 39\,450 = 93\,550 \text{ м}^3/\text{ч}$$

**Пример II.45.** Считая, что в первом слое катализатора степень превращения газа 0,705, определить по данным предыдущего примера общую степень окисленности газа на входе во второй слой ( $x_2$ ):

$$x_2 = (93\,550 \cdot 0,705) / 133\,000 = 0,496$$

**Пример II.46.** Используя данные примеров II.43, II.44 и II.45 и принимая степень превращения, достигаемую во втором слое 0,83 и температуру газа на входе в третий слой 460 °С, определить необходимую поверхность теплообмена между вторым и третьим слоями и температуру газового потока  $V_1$  на входе в теплообменник.

*Решение.* Температура газа на выходе из 2-го слоя:

$$480 + (0,83 - 0,496) \cdot 213 = 551$$

Тепловая нагрузка теплообменника:  $133\,000 \cdot 1,33(551 - 460) = 16\,096\,900$  кДж/ч.

Часть газа, идущая в первый слой ( $V_1$ ), при этом нагревается на  $16\,096\,900 / (93\,550 \cdot 1,33) = 129$  °С, т. е. температура газового потока на входе в теплообменник должна быть:

$$440 - 129 = 311 \text{ °С}$$

Средняя разность температур

$$111 \begin{array}{c} 551 \rightarrow 460 \\ 440 \leftarrow 311 \end{array} 149 \quad \Delta t_{\text{ср}} = \frac{149 + 111}{2} = 130 \text{ °С}$$

Необходимая поверхность теплообмена

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{16\,096\,900}{40 \cdot 130} = 3095 \text{ м}^2$$

где 40 — коэффициент теплопередачи для системы газ—газ, кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К) (обычно его принимают равным 30—50).

**Пример II.47.** На контактирование поступает газ, содержащий 7,5% SO<sub>2</sub> и 13,5% (об.) O<sub>2</sub>. Определить оптимальную температуру процесса для степени превращения 0,7.

*Решение.* Используя формулу (II.23), получим:

$$T_{\text{оп}} = \frac{4905}{\lg \frac{0,70}{(1 - 0,70) \sqrt{\frac{13,5 - 0,5 \cdot 7,5 \cdot 0,70}{100 - 0,5 \cdot 7,5 \cdot 0,70}}} + 4,937} = 848 \text{ К или } 575 \text{ °С}$$

**Пример II.48.** На первый слой контактного аппарата поступает газ, содержащий 7,5% SO<sub>2</sub> и 10,5% (об.) O<sub>2</sub>, с температурой 440 °С. Считая, что на 1-м участке первого слоя превращение происходит на 0,14, определить необходимое время контакта для этих условий.

*Решение.* Температура газа на выходе из 1-го участка по уравнению (II.25)

$$t_k = 440 + 213 \cdot 0,14 = 470^\circ\text{C}$$

где  $213 = \lambda$ , см. стр. 65.

Константа скорости реакции по литературным данным [30, с. 513, табл. IX.16] для  $t = 470^\circ$  равна  $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ . Значение константы равновесия для этих же условий  $0,28 \text{ Па}^{-0,5}$  [30, с. 502, табл. IX.8].

Воспользуемся уравнением (II.26), определив вначале  $\beta$ :

$$\beta = \frac{b - ax/2}{1 - ax/2} = \frac{0,105 - (0,075 \cdot 0,14)/2}{1 - (0,075 \cdot 0,14)/2} = 0,10$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta\tau &= \frac{1 - 0,2x}{101 \cdot 300 K_c (1 - x)} \frac{a (x_k - x_n)}{\beta - \left[ \frac{x}{318,3 K_p (1 - x)} \right]^2} = \\ &= \frac{1 - 0,2 \cdot 0,14}{101 \cdot 300 \cdot 1,33 \cdot 10^{-5} (1 - 0,14)} \frac{0,075 (0,14 - 0)}{0,1 - \left[ \frac{0,14}{318,3 \cdot 0,28 (1 - 0,14)} \right]^2} = 0,087 \text{ c} \end{aligned}$$

**Пример II.49.** Определить необходимое время контакта во втором слое катализатора, если начальный газ имел состав 9% SO<sub>2</sub>, 12% O<sub>2</sub> и 79% (об.) N<sub>2</sub> и степень превращения во втором слое изменяется от 0,6 до 0,84. Температура газа на входе в слой 460 °С.

*Решение.*

1. Воспользуемся данными табл. IX.18 [30, с. 520].

Температура газа на выходе из слоя:  $t_k = 460 + 252 (0,84 - 0,6) = 520^\circ\text{C}$ .

Средняя температура в слое:  $(460 + 520)/2 = 490^\circ\text{C}$ .

По табл. IX.18 общее время для достижения степени превращения от 0 до 0,84 равно:  $(0,96 + 0,76)/2 = 0,86 \text{ c}$ .

Отметим, однако, что время контакта следует уменьшить на время, затраченное при изменении степени превращения от 0 до 0,6 в первом слое (это время должно быть рассчитано заранее).

Для нашего случая условно примем, что в первом слое окисление происходит при средней температуре:

$$(440 + 600)/2 = 520^\circ\text{C}$$

При этой температуре для достижения степени превращения 0,6 необходимое время контакта газа с катализатором равно 0,29 с [30, с. 520, табл. IX.18].

Таким образом, искомое время контакта во втором слое равно:  $0,86 - 0,29 = 0,57$  с.

II. Необходимое время контакта найдем методом графического интегрирования.

Значения  $d\tau/dx$  рассчитаем по уравнению (II.24) для средней температуры в слое  $490^\circ\text{C}$  и значений  $x$ , равных  $0,6$ ;  $0,7$ ;  $0,8$  и  $0,84$ .

По полученным данным строим график  $d\tau/dx - x$ , площадь, ограниченная кривой, осью абсцисс и перпендикулярами, восстановленными из точек  $x = 0,6$  и  $0,84$ , определяет необходимое время контакта:

а.  $x = 0,6$

$$\frac{d\tau}{dx} = \frac{a(1-0,2x)}{PK_c(1-x) \left\{ \beta - \left[ \frac{x}{318,3K_p(1-x)} \right]^2 \right\}}$$

$$= \frac{0,09(1-0,2 \cdot 0,6)}{101300 \cdot 1,71 \cdot 10^{-5} (1-0,6) \left\{ 0,095 - \left[ \frac{0,6}{318,3 \cdot 0,19(1-0,6)} \right]^2 \right\}} = 1,27$$

где  $0,19 = K_p$ , а  $1,71 \cdot 10^{-5} = K_c$  при  $t = 490^\circ\text{C}$

$$0,095 = \beta = \frac{b - ax/2}{1 - ax/2} = \frac{0,12 - (0,09 \cdot 0,6)/2}{1 - (0,09 \cdot 0,6)/2}$$

б. Значения  $d\tau/dx$  для других  $x$

$x$	$d\tau/dx$
0,7	1,91
0,8	2,89
0,84	3,41

На графике, рис. II.10 показаны кривая и площадь, отвечающая значению  $\tau$ . При цене единицы площади (одна клеточка)  $1 \times 0,1$  с искомая площадь и, следовательно, необходимое время контакта составят:  $5,7 \times 0,1 = 0,57$  с.

$\frac{d\tau}{dx}$

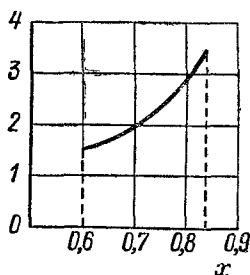


Рис. II.10. Диаграмма  $d\tau/dx - x$  для определения времени контакта методом графического интегрирования. Масштаб: 1 клетка =  $0,1$  с.

**Пример II.50.** Высота первого слоя катализатора  $0,4$  м, общее количество газа (н. у.), поступающего в контактный аппарат,  $32700$  м<sup>3</sup>/ч (его состав:  $a = 7,5\%$   $\text{SO}_2$ ,  $b = 10,5\%$   $\text{O}_2$  и  $c = 82\%$  (об.)  $\text{N}_2$ ). Температура начала контактирования  $440$ , температура газа, покидающего слой,  $590^\circ\text{C}$ . Давление в контактном аппарате  $111,4$  кПа.

Определить гидравлическое сопротивление слоя, если известно, что при н. у. плотности  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  равны  $2,86$ ,  $1,43$  и  $1,25$  кг/м<sup>3</sup>.

**Решение.** Средняя температура в слое:  $(440 + 590)/2 = 515^\circ\text{C}$ .

Рабочая скорость газа в аппарате

$$W = \frac{32\,700 (273 + 515)}{47,1 \cdot 3600 \cdot 1,1 \cdot 273} = 0,50 \text{ м/с}$$

где 47,1 — площадь сечения аппарата.

Плотность газовой смеси в рабочих условиях

$$\rho = \frac{\rho_{\text{SO}_2} a + \rho_{\text{O}_2} b + \rho_{\text{N}_2} c}{100} \frac{273}{273 + t} \frac{P_{\text{раб}}}{P_{\text{н.у}}} =$$

$$= \frac{2,86 \cdot 7,5 + 1,43 \cdot 10,5 + 1,25 \cdot 82}{100} \frac{273}{273 + 515} \frac{111,4}{103,3} = 0,53 \text{ кг/м}^3$$

где  $P_{\text{раб}}$  — давление в аппарате, кПа,

$P_{\text{н.у}}$  — давление при нормальных условиях, кПа.

Сопротивление слоя:

$$\Delta P = 6620 \cdot 0,5^{1,7} \cdot 0,53^{0,7} \cdot 0,4 = 490,3 \text{ Па}$$

В отдельных случаях, а также для контроля правильности расчета сопротивления в слое можно пользоваться графиком, приведенным в [30, с. 517, рис. IX.20], с учетом того, что 1 мм вод. ст. соответствует 9,81 Па.

**Пример II.51.** Составить таблицу материального баланса контактного отделения, если состав и количество компонентов (на 1 т колчедана) поступающего газа следующие:

	% (об )	кг	м <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub> . . . . .	7,1	749,4	262,2
O <sub>2</sub> . . . . .	11,0	579,6	406
N <sub>2</sub> . . . . .	81,9	3782	3024

Степень превращения 0,98.

*Решение.* Количество сернистого ангидрида, полученного из 1000 кг колчедана:

$$\frac{749,4 \cdot 80 \cdot 0,98}{64} = 919 \text{ кг или } 257,5 \text{ м}^3$$

Расход кислорода на окисление SO<sub>2</sub>:

$$\frac{749,4 \cdot 0,98 \cdot 0,5 \cdot 32}{64} = 183,6 \text{ кг или } 128,8 \text{ м}^3$$

Останется в газе:

$$\text{SO}_2 \text{ . . . . . } 749,4 \cdot 0,02 = 15 \text{ кг или } 5,25 \text{ м}^3$$

$$\text{O}_2 \text{ . . . . . } 579,6 - 183,6 = 396 \text{ кг или } 277,2 \text{ м}^3$$



## Материальный баланс контактного отделения:

Компонент	кг	Приход		
		м <sup>3</sup>	% (об.)	% (масс.)
SO <sub>2</sub> . . . . .	749,4	262,2	7,1	14,7
O <sub>2</sub> . . . . .	579,6	406	11,0	11,3
N <sub>2</sub> . . . . .	3782	3024	81,9	74,0
Всего . . . . .		5112		

Компонент	кг	Расход		
		м <sup>3</sup>	% (об.)	% (масс.)
SO <sub>3</sub> . . . . .	919	257,5	7,23	18
O <sub>2</sub> . . . . .	396	277,2	7,79	67,7
N <sub>2</sub> . . . . .	3782	3024	84,8	74,0
SO <sub>2</sub> . . . . .	15	5,25	0,15	0,29
Всего . . . . .		5112		

## Методика расчета контактных аппаратов

Применяют следующие контактные аппараты: с промежуточным теплообменом; с вводом холодного газа между первым и вторым слоем и промежуточным теплообменом между остальными слоями, а также с промежуточным добавлением холодного воздуха между слоями. При проектировании аппарата обычно задают: производительность; состав газовой смеси, поступающей в аппарат; конечную степень превращения и свойства катализатора.

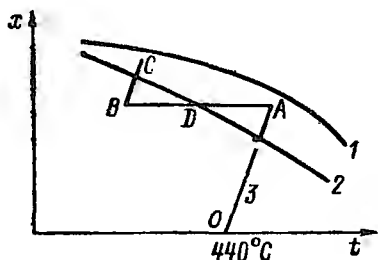


Рис. II.11. Диаграмма  $t-x$  для первых двух слоев контактного аппарата:

1 — равновесная кривая; 2 — оптимальная кривая контактирования;  $\zeta$  — адиабатная кривая.

Цель расчета — определение начальной и конечной температур, конечных степеней превращения для всех стадий контактирования, объема катализатора в каждом слое, основных размеров аппарата (диаметр, высота отдельных слоев, высота аппарата), гидравлического сопротивления аппарата, поверхности и основных размеров промежуточных теплообменников.

Расчет контактного аппарата состоит из следующих элементов:

I. Определяют равновесную степень превращения для разных температур в интервале 400—600 °С с учетом состава газа, подаваемого в контактный аппарат.

II. Составляют график в координатах  $t-x$  (температура — степень превращения) (рис. II.11), на который наносят равновесные данные (равновесную кривую 1) и оптимальную кривую контактирования 2 по табличным данным или по данным, полученным расчетным путем по формуле (II.23).

III. Определяют координаты процесса. Для этого задаются температурой начала процесса контактирования (входа газа в первый слой), равной 440 °С. Затем по уравнению

$$t_k = t_n + \lambda x$$

строят адиабату процесса в координатах  $t - x$ . Процесс окисления  $SO_2$  на первом слое проводят до конечной температуры, для которой степень превращения на  $\sim 2\%$  ниже равновесной (точка А).

Из точки А проводят отрезок, параллельный оси абсцисс до точки В (охлаждение газа). Координаты точки В выбирают, исходя из условий работы контактного аппарата в оптимальных условиях, т. е. из условий минимума суммарного времени контакта.

Например, для контактных аппаратов с промежуточным теплообменом это условие должно удовлетворять двум правилам:

1. Наибольшая интенсивность процесса отвечает равенству степеней использования контактной массы в конце этапа контактирования и в начале следующего этапа. Это означает, что концы отрезка, соответствующего охлаждению газа в теплообменнике (линия ВА) должны находиться на одинаковом расстоянии от оптимальной кривой.

2. Степень использования контактной массы в конце каждого слоя должна быть больше, чем в начале. При этом  $\Delta x'_i$  — изменение степени превращения по адиабате до достижения оптимальной кривой и  $\Delta x''_i$  — изменение степени превращения после пересечения кривой оптимальных температур связаны соотношением:

$$\frac{d(d\tau/dx)_{x_{i-1}}}{dt} \Delta x'_i = \frac{d(d\tau/dx)_{x_i}}{dt} \Delta x''_i$$

Координаты процесса окисления находят путем подбора следующим образом. При начальных значениях  $t_n$  и  $x_n$  находят  $d\tau/dx$ ; затем при  $t'_n$ , отличающейся от заданной на  $\Delta t$  так, что  $t'_n = t_n + \Delta t$ , находят новое значение  $d\tau/dx'$  и определяют величину:

$$\frac{d(d\tau/dx)_{x_{i-1}}}{dt} \Delta x'_i \approx \frac{(d\tau/dx)' - (d\tau/dx)}{\Delta t} \Delta x'_i \quad (II.27)$$

Соответствующим подбором  $x_k$  и  $t_k$  находят аналогичным путем

$$\frac{d(d\tau/dx)_{x_i}}{dt} \Delta x''_i \approx \frac{(d\tau/dx)' - (d\tau/dx)}{\Delta t} \Delta x''_i \quad (II.28)$$

причем  $(d\tau/dx)$  и  $(d\tau/dx)'$  определяют при выбранных  $x_k$ ,  $t_k$  и  $x_k$ ,  $t_k + \Delta t$ . Равенство выражений (II.27) и (II.28) указывает на правильность определения  $x_k$  и  $t_k$ .

Однако этот расчет относительно сложен и требует большой графической работы [30, с. 533—544].

Для упрощения можно учитывать лишь первое правило оптимальности процесса, т. е. охлаждение между слоями вести до точки  $B$ , расстояние от которой до точки пересечения  $D$  с оптимальной кривой примерно равно расстоянию от точки  $D$  до точки  $A$ . Затем из  $B$  проводят адиабату (линию, параллельную  $OA$ ) и получают точку  $C$  со степенью превращения на 0,5—1% ниже, чем равновесная.

Подобным образом продолжают построение рабочей линии, изображающей на графике последовательные процессы окисления и охлаждения, пока не будет достигнута заданная общая степень

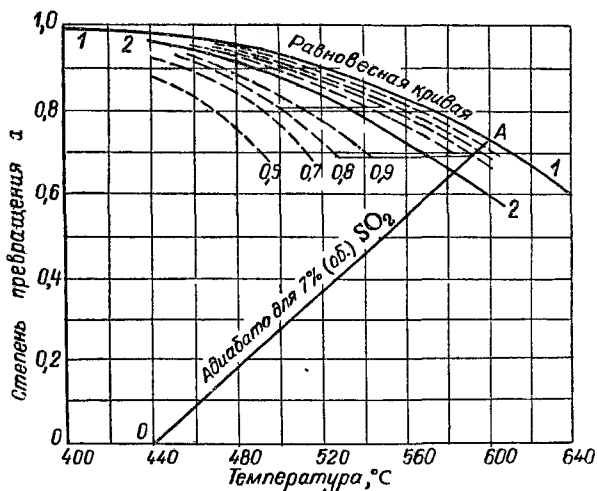


Рис. II.12. Диаграмма  $t-x$  при пятистадийном контактировании с промежуточным теплообменом.

превращения. Таким образом определяют необходимое количество слоев контактной массы в аппарате (рис. II.12).

Для нахождения координат процесса можно воспользоваться также данными «Справочника серноокислотчика» [30, с. 538—544], в котором приведены подсчитанные на ЭВМ «Минск-2» оптимальные координаты процесса для разных контактных аппаратов. В качестве примера в табл. II.2 приведены выборочные результаты этих расчетов.

IV. Составляют материальный и тепловой балансы процесса окисления и проверяют правильность принятых исходных величин. При несоответствии температур газа, полученных графическим путем и из теплового баланса, изменяют начальные условия, добываясь хорошей сходимости.

V. Вычисляют объем катализатора по слоям. Для этого используют один из методов расчета  $\tau$ , рассмотренных на стр. 63 и сл.

VI. Определяют диаметр аппарата и высоту каждого слоя катализатора, задаваясь скоростью газа в аппарате.

Таблица 11.2

Оптимальные координаты процесса  $t_{н}$ ,  $t_{к}$  и  $x$  в каждом слое в разных контактных аппаратах [содержание  $SO_2$  в исходном газе 7,5% (об.)]

Стадии контактирования	Параметры процесса	Тип контактного аппарата		
		с промежуточным теплообменом	с вводом холодного газа после 1-го слоя	с вводом холодного воздуха между слоями *
I	$t_{н1}$	440 °C	440 °C	440 °C
	$t_{к1}$	586	578	571
	$x_{к1}$	0,686	0,649	0,547
II	$t_{н2}$	482 °C	468 °C ( $t$ хол. газа 220°)	455 °C
	$t_{к2}$	522	547	516
	$x_{к2}$	0,875	0,823 ( $x_{н2} = 0,449$ )	0,879
III	$t_{н3}$	450 °C	453 °C	439 °C
	$t_{к3}$	466	478	453
	$x_{к3}$	0,949	0,939	0,964
IV	$t_{н4}$	436 °C	436 °C	434 °C
	$t_{к4}$	442	443	436
	$x_{к4}$	0,974	0,973	0,980
V	$t_{н5}$	429 °C	429 °C	—
	$t_{к5}$	430	431	—
	$x_{к5}$	0,980	0,980	—

\* Для газа, полученного сжиганием сероводорода  $CSO_2 = 8,5\%$ ;  $CO_2 = 5,8\%$  при контактировании в 4 стадии

VII. Рассчитывают поверхности теплообмена между слоями.

VIII. Подсчитывают общее гидравлическое сопротивление контактного аппарата.

Упрощенный расчет контактного аппарата с промежуточным добавлением холодного газа после первого слоя приведен в [30, с. 553].

**Окисление сернистого газа в контактном аппарате с кипящим слоем (рис. II.13)**

В рассматриваемом варианте, так же как и в варианте с фильтрующим слоем, окисление проводят в несколько стадий. Для получения общей степени превращения  $x \approx 0,98$  достаточно четырех слоев катализатора.

По данным [13] обычно принимают следующее распределение степеней превращения по полкам аппарата:

№ слоя . . . . .	1	2	3	4
$x$ . . . . .	0,64	0,87	0,95	0,98

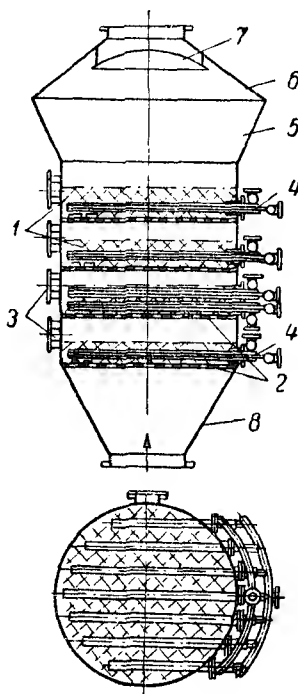


Рис. 11.13. Контактный аппарат с кипящим слоем контактной массы:

1 — контактная масса; 2 — газораспределительная решетка; 3 — люки; 4 — холодильники; 6 и 8 — диффузоры; 6 — конфузор; 7 — отбойник.

Оптимальную температуру процесса для принятых степеней превращения рассчитывают по уравнению (II.23).

Равновесная степень превращения может быть определена по формуле (II.21), а константа равновесия — по соответствующим таблицам.

Константа скорости реакции по опытным данным [21] для износ-

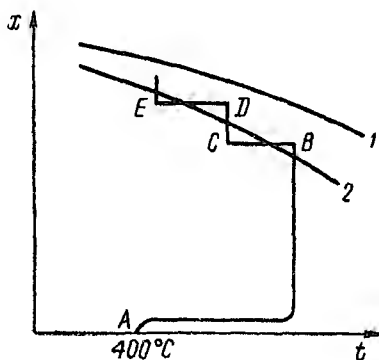


Рис. 11.14. Диаграмма  $t-x$  для контактного аппарата с кипящим слоем:

1 — равновесная кривая; 2 — оптимальная кривая контактирования; А—В — ход процесса окисления в 1-ом слое; С—D — то же на 2-ом слое.

устойчивого катализатора на алюмосиликатной основе может быть принята следующей:

$K_c \cdot 10^5$ . . . . .	2,81	3,20	5,37
$T, K (^{\circ}C)$ . . . . .	763 (490)	773 (500)	793 (520)

Для других температур константа скорости может быть пересчитана на основании зависимости

$$K'_0 = K'_{ce} \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right)$$

где  $K'_c$  — известное значение константы скорости при температуре  $T'$ ;

$E$  — кажущаяся энергия активации, равная 87 900 кДж/кмоль;

$R$  — газовая постоянная, равная 8,314 кДж/(кмоль·К).

При расчете константы скорости по этому выражению в качестве исходного принимают значение  $K'_c$ , наиболее близкое к значению при заданной температуре.

Диаграмма  $t-x$  для процесса окисления  $\text{SO}_2$  в кипящем слое несколько отличается от обычной, приведенной ранее (см. рис. II.11). Одно из преимуществ кипящего слоя — возможность переработки газа повышенной концентрации по  $\text{SO}_2$ . Связано это с тем, что в слое температуры выравниваются и, следовательно, на катализатор можно подавать газ с температурой ниже температуры зажигания (440—450°), что уменьшает тепловое напряжение слоя. Этому также способствует и теплоотвод с помощью встроенного в кипящий слой теплообменника, работающего с большим коэффициентом теплопередачи [700—900 кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К) вместо обычных значений 30—50 кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К)].

На рис. II.14 приведена диаграмма  $t-x$  для случая работы контактного аппарата с кипящим слоем катализатора. После построения такой диаграммы составляют материальный и тепловой балансы каждого слоя.

Материальный баланс составляют как обычно.

Уравнение теплового баланса (в кДж/ч) каждого слоя, например 1-го, записывают в виде

$$Q_1 + Q_p = Q_2 + Q_{\text{пот}} + Q_x$$

где  $Q_1$  — теплота, поступающая в слой с газом;

$Q_p$  — теплота реакции окисления  $\text{SO}_2$  в слое;

$Q_2$  — теплота газа, выходящего из слоя;

$Q_{\text{пот}}$  — теплопотери (2% от теплоты реакции);

$Q_x$  — теплота, отводимая из слоя с помощью водяных холодильников.

Схема тепловых потоков в слое приведена на рис. II.15.

Время контакта для катализатора, работающего в кипящем слое, определяют следующим образом.

Для 1-го слоя, учитывая большое число  $N$  псевдооживления (следовательно, интенсивное перемешивание фаз и большое число

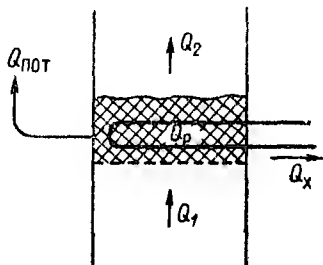


Рис. II.15. Схема тепловых потоков реактора для окисления  $\text{SO}_2$  в кипящем слое.

газа в пузырьках), время контакта рассчитывают по одной из формул Борескова для условий полного смешения, например

$$\tau_1 = \frac{ax_1}{PK_1 \left( \frac{x_{p1} - x_1}{x_1} \right)^{0,8} \left( b - \frac{ax_1}{2} \right) \alpha}$$

где  $K_1$  — константа скорости при температуре в слое,  $c^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ;

$a$  и  $b$  — содержания  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ , % (об.);

$x_1$  и  $x_{p1}$  — достигаемая и равновесная степени превращения в слое;

$P$  — общее давление в аппарате КС, Па;

$\alpha = 1 / \left( 1 - \frac{ax_1}{200} \right)$  — поправочный коэффициент.

Время контакта во 2-м и последующих слоях рассчитывают по уравнению Борескова, используемому и для фильтрующего слоя с введением поправок, учитывающих проскок газа:

$$\frac{d\tau}{dx} = \eta_2 \frac{2a}{PK_c} \left( \frac{x_2}{x_{p2} - x_2} \right)^{0,8} \frac{1}{2b - ax_2} \quad (\text{II.29})$$

Здесь  $K_c$  — константа скорости при температуре работы слоя,  $c^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ ;

$\eta_2$  — коэффициент, учитывающий снижение скорости процесса за счет проскока газа в пузырьках;

$$\eta_i = \frac{1}{1 - x_{\text{опт}}^5}$$

где  $x_{\text{опт}} = \frac{x_i - x_{i-1}}{1 - x_{i-1}}$ ;

$x_i$  — степень превращения в данном слое;

$x_{i-1}$  — степень превращения в предшествующем слое.

Время контакта во 2-м и следующих слоях определяют методом графического интегрирования уравнения (II.29) по принципу, изложенному на стр. 70.

Для определения объема катализатора используют формулу

$$V_{\text{кат}} = \varphi \tau V \frac{T_i}{T_0} \quad (\text{II.30})$$

где  $\varphi = 1,1$  для 1-го слоя и 1,2 — для 2-го и всех последующих;

$T_0 = 273 \text{ K}$ ;

$T_i$  — температура в слое, К;

$V$  — секундный объем газа,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Средний размер частиц катализатора, мм:

1-й слой . . . . .	$d_1 = 0,75$
2-й и 3-й слои . . . . .	$d_{2-3} = 1,5$
4-й слой . . . . .	$d_4 = 2,5$

Рабочая скорость газового потока в контактном аппарате может быть рассчитана [21, с. 271—273]; однако для практических целей скорость газового потока в полном сечении аппарата обычно принимают 0,8—0,9 м/с.

Диаметр аппарата рассчитывают, определяя вначале поперечное сечение аппарата по формуле

$$S = \frac{V_r t}{W_i T_0}$$

где  $V_r$  — объем газа (н. у.), поступающего в аппарат, м<sup>3</sup>/с;  
 $W_i$  — скорость газа в аппарате (или в слое для аппарата переменного сечения), м/с;

$T_i$  — рабочая температура в слое, К;

$T_0 = 273$  К.

Диаметр аппарата:  $D = \sqrt{S/0,785}$ .

Высота взвешенного слоя катализатора ( $H_{взв}$ ), по опытным данным, превышает высоту исходного слоя в 1,5 раза; высоту исходного слоя находят, разделив объем катализатора в слое на сечение контактного аппарата:  $H_{исх} = V_k/S$ .

Общая высота аппарата может быть принята из условия, что расстояние между решетками должно быть равно, в м:

$$H_{взв} \approx 1,5 \text{ м}$$

В нижней части аппарата размещается газораспределительная решетка, поэтому высоту этой части аппарата принимают равной ~3 м. В верхней части аппарата располагаются пылеотбойные устройства, которые позволяют предотвратить большой унос катализатора. Высоту верхней части принимают равной ~2,5 м. Следовательно, общая высота аппарата равна:

$$2,5 + (H_{взв_1} + H_{взв_2} + H_{взв_3}) + 3 \cdot 1,5 + 3 \text{ м}$$

Гидравлическое сопротивление 4-х слойного контактного аппарата складывается:

из сопротивления (в Па) взвешенного слоя контактной массы (всего их четыре) —

$$\Delta p = 9,81 \frac{G}{S} = 9,81 \frac{\gamma V}{S} = 9,81 \gamma H_{исх} \quad (\text{II.31})$$

$G$  — масса катализатора, кг,  $S$  — площадь поперечного сечения аппарата, м<sup>2</sup>;  $\gamma$  — объемная масса катализатора, принимаемая равной 700—750 кг/м<sup>3</sup>;  $H_{исх}$  — высота исходного слоя катализатора, м;

из сопротивления четырех распределительных решеток (каждое 200 Па) и сопротивления газораспределительной коробки ~500 Па —

$$4 \cdot 200 + 500 \text{ Па}$$



Общее гидравлическое сопротивление для рассмотренного аппарата равно:

$$\Delta P_{06} = \Sigma \Delta p + 4 \cdot 200 + 500 \text{ Па}$$

где  $\Sigma \Delta p$  — суммарное сопротивление всех слоев взвешенного катализатора, Па.

Метод расчета контактного аппарата с кипящим слоем катализатора по приведенным выше формулам несколько упрощен. Более подробный расчет можно произвести, используя типовой расчет, приведенный в [21, с. 265—284].

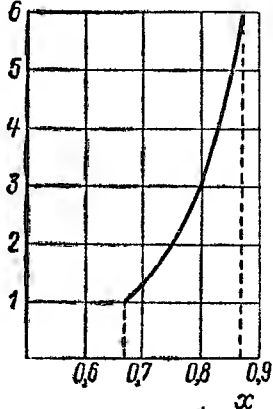
$$\frac{d\tau}{dx}$$


Рис. II.16. Диаграмма  $d\tau/dx - x$  для определения времени контакта. Масштаб: 1 клетка = 0,1 с.

**Пример II.52.** Во второй ступени контактного аппарата с кипящим слоем катализатора степень превращения газа, содержащего 11%  $\text{SO}_2$  и 10% (об.)  $\text{O}_2$ , изменяется от 0,64 до 0,87. Константа скорости реакции для данных условий ( $T = 770 \text{ К}$ ) равна  $3,45 \cdot 10^{-5}$ . Определить необходимое время контакта в слое.

*Решение.* Время контакта определим, используя метод графического интегрирования уравнения (II.29).

Поправочный коэффициент  $\eta$  [21, с. 276]:

$$\eta = \frac{1}{1 - \left( \frac{0,87 - 0,64}{1 - 0,64} \right)^5} = 1,12$$

Вычисляем  $d\tau/dx$  для условных значений  $x$ , равных 0,64; 0,74; 0,84 и 0,87:  
а.  $x = 0,64$

$$\frac{d\tau}{dx} = 1,12 \frac{2 \cdot 11}{101 \cdot 300 \cdot 3,45 \cdot 10^{-5}} \left( \frac{0,64}{0,928 - 0,64} \right)^{0,8} \frac{1}{2 \cdot 10 - 11 \cdot 0,64} = 1,03$$

б. Значения  $d\tau/dx$  для других  $x$ :

$x$	$d\tau/dx$
0,7	1,76
0,8	4
0,87	5,9

По полученным данным строим график в координатах  $d\tau/dx - x$  (рис. II.16). Площадь, ограниченная кривой, осью абсцисс и перпендикулярами, восстановленными из точек  $x = 0,64$  и  $0,87$ , соответствует искомому времени:  $5,5 \cdot 0,1 = 0,55 \text{ с}$ .

**Пример II.53.** Используя данные предыдущего примера и считая, что в контактный аппарат поступает  $20 \text{ м}^3$  газа в 1 с, определить необходимое количество катализатора в слое.

*Решение.* Воспользуемся формулой (II.30):

$$V_{\text{кат}} = 1,2 \cdot 0,55 \cdot 20 \cdot \frac{770}{273} = 37,3 \text{ м}^3$$

**Пример II.54.** Используя данные предыдущего примера и принимая скорость газа в контактном аппарате 0,8 м/с (рабочие условия), определить высоту исходного слоя катализатора и его гидравлическое сопротивление.

*Решение.* Поперечное сечение аппарата:  $S = (20 \cdot 770) / (0,8 \times 273) = 70,3 \text{ м}^2$ .

Высота исходного слоя:  $H_{\text{исх}} = 37,3 / 70,3 = 0,53 \text{ м}$ .

И окончательно по формуле (II.31):

$$\Delta p = 9,81 \cdot 700 \cdot 0,53 = 3639,5 \text{ Па}$$

(700 — объемная масса катализатора, кг/м<sup>3</sup> [121, с. 276]).

**Пример II.56.** На первую ступень контактного аппарата с кипящим слоем катализатора поступает 65 200 м<sup>3</sup>/ч газа, содержащего 11% (об.) SO<sub>2</sub>. Температура в слое 550 °С. Конечная степень окисления в слое 0,75.

Определить температуру газа на входе в контактный аппарат.

*Решение.* Составим тепловой баланс слоя.

**Приход теплоты**

Поступает теплоты, кДж/ч:

$$\text{за счет входящего газа } Q_1 = 65\,200 \cdot 1,38 t_{\text{вх}} = 89\,970 t_{\text{вх}}$$

[1,38 — теплоемкость газа, кДж/(м<sup>3</sup>·К)];

за счет окисления SO<sub>2</sub> —

$$Q_2 = q \frac{0,11V}{22,4} x_1 = 94\,275 \frac{0,11 \cdot 65\,200}{24} 0,75 = 21\,129\,400$$

[ $q$  — теплота реакции, равная 94 275 кДж/кмоль SO<sub>2</sub>;  $x_1$  — степень превращения в 1-м слое].

**Расход теплоты**

За счет уноса газом из слоя (изменением объема газа пренебрегаем):

$$Q'_1 = 65\,200 \cdot 1,38 \cdot 550 = 49\,486\,800 \text{ кДж/ч}$$

Теплопотери составляют 2% от теплоты реакции:

$$Q'_2 = 21\,129\,400 \cdot 0,02 = 422\,600 \text{ кДж/ч}$$

На основании теплового баланса найдем температуру газа на входе в первый слой ( $t_{\text{вх}}$ ):

$$t_{\text{вх}} = \frac{Q'_1 + Q'_2 - Q_2}{89\,970} = \frac{49\,486\,800 + 422\,600 - 21\,129\,400}{89\,970} = 321 \text{ °С}$$

**Пример II.56.** Во втором слое контактной массы аппарата КС поддерживают температуру 480 °С. Количество теплоты, которую необходимо отвести из слоя, составляет 3 352 000 кДж/ч. В змееви-

ковый холодильник, находящийся в кипящем слое, подают воду с  $t = 20^\circ\text{C}$ ; вода нагревается до  $80^\circ\text{C}$ .

Определить необходимую поверхность теплообмена и расход охлаждающей воды.

*Решение.* Поверхность теплообмена равна

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{\text{cp}}} = \frac{3\,352\,000}{800 \cdot 430} = 9,74 \text{ м}^2$$

где  $K = 800$  — принимаемый коэффициент теплопередачи в слое,  $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$ ;

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{(480 - 20) + (480 - 80)}{2} = 430^\circ\text{C}$$

Расход охлаждающей воды:

$$\frac{3\,352\,000}{4,19 (80 - 20)} = 13\,350 \text{ кг/ч}$$

### Абсорбция серного ангидрида

Серный ангидрид абсорбируют в двух аппаратах — олеумном и моногидратном абсорберах: в первом поглощается до 70% серного ангидрида, а окончательно он улавливается в моногидратном абсорбере. Таким путем удается достичь весьма полной абсорбции и одновременно получить в качестве продукта олеум. За счет циркуляции кислот между моногидратным и олеумным абсорберами вся продукция из контактной системы выводится в виде олеума. Воду, необходимую для образования продукта, добавляют в сборник моногидратного абсорбера; ее вводят обычно в моногидратный абсорбер в составе сушильной кислоты.

Весьма важно соблюдать температурный режим процесса. При определенной температуре поглощение  $\text{SO}_3$  прекращается. Например, для обеспечения выпуска продукции в виде 20%-ного олеума при переработке газа, содержащего 7% (об.)  $\text{SO}_3$ , необходимо, чтобы температура в абсорбере была не выше  $70^\circ\text{C}$ .

Расчет процесса абсорбции  $\text{SO}_3$  концентрированной серной кислотой ведут по уравнению

$$G = KF \Delta P_{\text{cp}}$$

где  $G$  — количество абсорбируемого  $\text{SO}_3$ , кг/ч;  
 $K$  — коэффициент скорости абсорбции,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$ ;  
 $F$  — поверхность насадки абсорбционной башни,  $\text{м}^2$ ;  
 $\Delta P_{\text{cp}}$  — средняя движущая сила абсорбции (средняя разность между парциальным давлением  $\text{SO}_3$  в газе и равновесным давлением  $\text{SO}_3$  над кислотой), Па.  
Коэффициент скорости абсорбции подсчитывают по формуле

$$K = K_0 W^{0,8}$$

где  $W$  — фиктивная скорость газа в абсорбере, м/с;

$K_0$  — коэффициент, зависящий от концентрации и температуры кислоты и отнесенный к скорости газа 1 м/с (рис. II.17).

**Пример II.57.** Определить предельное количество влаги, которое может быть принесено с печными газами в сушильные башни чтобы вся продукция сернокислотного завода могла быть выпущена в виде 20%-ного олеума.

*Решение.* 20%-ный олеум содержит 85,3%  $SO_3$ <sub>общ</sub> и 14,7%  $H_2O$ . Следовательно, соотношение между  $H_2O$  и  $SO_3$  в олеуме равно:

$$14,7/85,3 = 0,172/1$$

Поэтому на каждый килограмм поглощенного  $SO_3$  в систему (в сушильные башни) должно поступать с печным газом не больше 172 г водяного пара.

**Пример II.58.** Составить материальный баланс (на 1000 кг колчедана) сушильно-абсорбционного отделения.

**И с х о д н ы е д а н н ы е**

Продукция выпускается в виде олеума с концентрацией  $SO_3$ <sub>своб</sub> = 20%; олеумный абсорбер орошается олеумом, содержащим 20%  $SO_3$ <sub>своб</sub>; за один цикл он закрепляется на 1%. В олеумный абсорбер поступает с газом 919 кг  $SO_3$  на 1000 кг колчедана; с серной кислотой из сушильного отделения вносится 119,3 кг  $H_2O$  на 1000 кг колчедана.

Моногидратный абсорбер орошается 98%-ной  $H_2SO_4$ , которая за один цикл закрепляется на 0,5%.

На сушильную башню подается 94%-ная  $H_2SO_4$  в количестве 22 400 кг на 1000 кг колчедана; выходящая кислота содержит 93,5%  $H_2SO_4$  (рис. II.18).

*Решение.* Состав 20%-ного олеума: 85,3%  $SO_3$  и 14,7%  $H_2O$ . Количество воды, которое необходимо ввести в процесс

$$(919 \cdot 147)/853 = 158 \text{ кг}$$

а с учетом воды, поступающей из сушильного отделения, количество добавляемой воды:  $158 - 119,3 = 38,7$  кг.

Поступающая в моногидратный абсорбер 98%-ная  $H_2SO_4$  содержит 80%  $SO_3$  и 20%  $H_2O$ . Для превращения 158 кг  $H_2O$  в 98%-ную  $H_2SO_4$  необходимо

$$(158 \cdot 80)/20 = 632 \text{ кг } SO_3$$

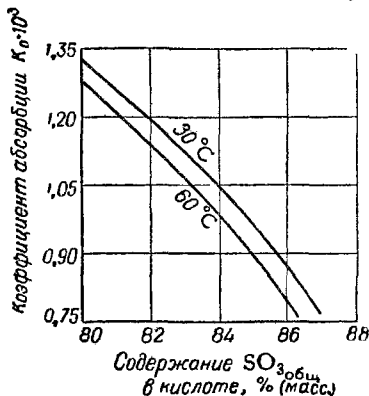


Рис. II.17. Зависимость  $K_0$  от концентрации и температуры серной кислоты.

Эти 632 кг SO<sub>3</sub> в виде 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> передаются в сборник олеума.

Количество SO<sub>3</sub>, поглощаемое в олеумном абсорбере:

$$919 - 632 = 287 \text{ кг или } \frac{287}{919} \cdot 100 = 31,2\%$$

Определим количество 20%-ного олеума, поступающего на орошение олеумного абсорбера. Зная, что вытекающий из абсорбера

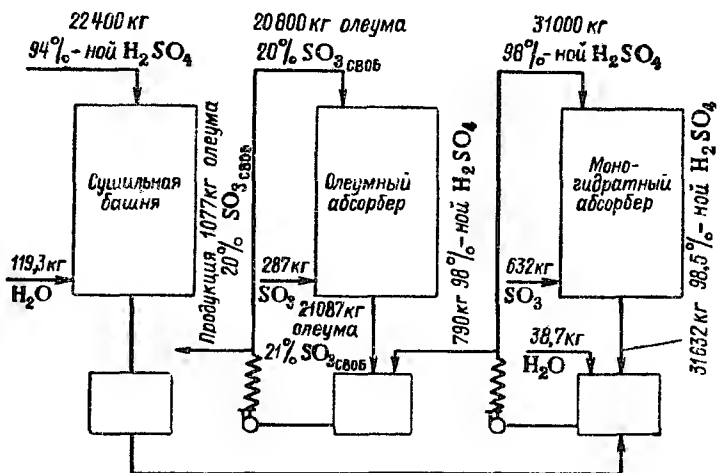


Рис. П 18. Схема материальных потоков сушильно-абсорбционного отделения.

олеум (21% SO<sub>3</sub><sub>своб</sub>) содержит 85,5% SO<sub>3</sub> и 14,5% H<sub>2</sub>O, и обозначив количество 20%-ного олеума, поступающего в абсорбер, через  $x$ , находим:

$$\frac{0,855x + 287}{x + 287} = 0,855 \text{ и } x = 20\,800 \text{ кг или } 11,12 \text{ м}^3$$

В этом количестве 20%-ного олеума содержится, кг:

$$\begin{aligned} \text{SO}_3 & \dots\dots\dots 0,855 \cdot 20\,800 = 17\,740 \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots 0,147 \cdot 20\,800 = 3060 \end{aligned}$$

Аналогичным образом определяем количество 98%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, подаваемой на орошение моногидратного абсорбера. Вытекающая из моногидратного абсорбера 98,5%-ная кислота содержит 80,4% SO<sub>3</sub> и 19,6% H<sub>2</sub>O. Обозначив количество 98%-ной кислоты через  $x$ , находим:

$$\frac{0,8x + 632}{x + 632} = 0,804 \text{ и } x = 31\,000 \text{ кг или } 17,3 \text{ м}^3$$

В этом количестве 98%-ной  $H_2SO_4$  содержится, кг:

$$\begin{aligned} SO_3 & \dots\dots\dots 0,8 \cdot 31\,000 = 24\,800 \\ H_2O & \dots\dots\dots 0,2 \cdot 31\,000 = 6\,200 \end{aligned}$$

В 98,5%-ной  $H_2SO_4$ , вытекающей из моногидратного абсорбера, содержится, кг:

$$\begin{aligned} SO_3 & \dots\dots\dots 24\,800 + 632 = 25\,432 \\ H_2O & \dots\dots\dots 6\,200 \end{aligned}$$

Для составления сводной таблицы материального баланса сушильно-абсорбционного цикла необходимо учесть содержание  $SO_3$  и  $H_2O$  в сушильной кислоте. 94%-ная  $H_2SO_4$ , подаваемая на сушильные башни, содержит: 76,73%  $SO_3$  и 23,27%  $H_2O$ . Количество этой кислоты 22 400 кг; в нем содержится, кг:

$$\begin{aligned} SO_3 & \dots\dots\dots 22\,400 \cdot 0,7673 = 17\,170 \\ H_2O & \dots\dots\dots 22\,400 \cdot 0,2327 = 5\,230 \end{aligned}$$

В уходящей из сушильной башни 93,5%-ной  $H_2SO_4$  содержится, кг:

$$\begin{aligned} SO_3 & \dots\dots\dots 17\,170 \\ H_2O & \dots\dots\dots 5230 + 119,3 = 5349,3 \end{aligned}$$

Составляем материальный баланс сборников кислоты моногидратного абсорбера и сушильной башни:

Приход		кг	Расход		кг
93,5%-ная $H_2SO_4$ из сушильной башни			94%-ная $H_2SO_4$ в сушильную башню		
$SO_3$		17 170	$SO_3$		17 170
$H_2O$		5 349,3	$H_2O$		5 230
<b>Всего</b>		<b>22 519,3</b>	<b>Всего</b>		<b>22 400</b>
98,5%-ная $H_2SO_4$ из моногидратного абсорбера			98%-ная $H_2SO_4$ в моногидратный абсорбер		
$SO_3$		25 432	$SO_3$		24 800
$H_2O$		6 200	$H_2O$		6 200
<b>Всего</b>		<b>31 632</b>	<b>Всего</b>		<b>31 000</b>
вода		38,7	98%-ная $H_2SO_4$ в сборник олеумного абсорбера		
			$SO_3$		632
			$H_2O$		158
<b>Итого</b>		<b>54 190</b>	<b>Всего</b>		<b>790</b>
<b>Итого</b>		<b>54 190</b>	<b>Итого</b>		<b>54 190</b>
<b>в том числе</b>			<b>в том числе</b>		
$SO_3$		42 602	$SO_3$		42 602
$H_2O$		11 588	$H_2O$		11 588

Составляем материальный баланс сборника олеумного абсорбера:

Приход		кг	Расход		кг
21%-ный олеум из олеумного абсорбера			20%-ный олеум в олеумный абсорбер		
SO <sub>3</sub>	.....	18 027	SO <sub>3</sub>	.....	17 740
H <sub>2</sub> O	.....	3 060	H <sub>2</sub> O	.....	3 060
<hr/>			<hr/>		
Всего		21 087	Всего		20 800
98%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> из моногидратного сборника			продукция в виде 20%-ного олеума		
SO <sub>3</sub>	.....	632	SO <sub>3</sub>	.....	919
H <sub>2</sub> O	.....	158	H <sub>2</sub> O	.....	158
<hr/>			<hr/>		
Всего		790	Всего		1 077
<hr/>			<hr/>		
Итого		21 877	Итого		21 877
в том числе			в том числе		
SO <sub>3</sub>	.....	18 659	SO <sub>3</sub>	.....	18 659
H <sub>2</sub> O	.....	3 218	H <sub>2</sub> O	.....	3 218

На рис. II.18 изображена схема материальных потоков сушильно-абсорбционного отделения.

**Пример II.59.** Часовые материальные балансы олеумного и моногидратного абсорберов представлены ниже.

Материальный баланс олеумного абсорбера:

Приход		кг	Расход		кг
SO <sub>3</sub> в газе			SO <sub>3</sub> в газе		
олеум (20% SO <sub>3</sub> своб)	.....	10 350	олеум (21% SO <sub>3</sub> своб)	.....	7 120
в том числе		262 000	в том числе		265 230
SO <sub>3</sub>	.....	223 800	SO <sub>3</sub>	.....	227 030
H <sub>2</sub> O	.....	38 200	H <sub>2</sub> O	.....	38 200
<hr/>			<hr/>		
Всего		272 350	Всего		272 350

Материальный баланс моногидратного абсорбера:

Приход		кг	Расход		кг
SO <sub>3</sub> в газе			98,5%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
98%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	.....	7 120	.....	.....	355 995
	.....	348 875			
<hr/>			<hr/>		
Всего		355 995	Всего		355 995

По данным этих таблиц составить тепловые балансы олеумного и моногидратного абсорберов при следующих условиях их работы: температура газа на входе в олеумный абсорбер 80 °С, на выходе — 50 °С; температура газа на входе в моногидратный абсорбер и на выходе из него 50 °С; температура кислот, орошающих абсорберы — 40 °С. Входящий газ содержит 7% (об.) SO<sub>3</sub>.

*Решение.* Найдем общий часовой объем газа, поступающего в абсорбционное отделение:

$$\frac{10350 \cdot 22,4}{80 \cdot 0,07} = 41\,400 \text{ м}^3/\text{ч}$$

## Приход теплоты в олеумный абсорбер

За счет входящего газа:  $41\,400 \cdot 1,42 \cdot 80 = 4\,703\,000$  кДж  
 [1,42 — теплоемкость газовой смеси, кДж/(м<sup>3</sup>·К)].

Теплота, вносимая олеумом:  $262\,000 \cdot 1,38 \cdot 40 = 14\,462\,400$  кДж  
 [1,38 — теплоемкость 20%-ного олеума, кДж/(кг·К)].

Выделение теплоты за счет абсорбции SO<sub>3</sub> олеумом. В олеумном абсорбере поглощается 3230 кг SO<sub>3</sub>. Принимаем ориентировочно, что поглощение происходит при 60 °С. По табличным данным находим, что при растворении жидкого серного ангидрида в 20%-ном олеуме выделяется тепла 23,25 кДж/моль SO<sub>3</sub> (5,55 ккал/моль). Теплота конденсации газообразного SO<sub>3</sub> равна 481,85 кДж/кг SO<sub>3</sub> (115 ккал/кг) [30, с. 126]. Количество теплоты, выделяющейся при абсорбции

$$\frac{3230}{80} \cdot 23\,250 + 3230 \cdot 481,85 = 2\,495\,100 \text{ кДж}$$

Общее количество приходящей теплоты:

$$Q_{\text{прих}} = 4\,703\,000 + 14\,462\,400 + 2\,495\,100 = 21\,660\,500 \text{ кДж}$$

## Расход теплоты из олеумного абсорбера

За счет уходящего газа:

$$\left(41\,400 - \frac{3230 \cdot 22,4}{80}\right) \cdot 1,42 \cdot 50 = 2\,875\,200 \text{ кДж}$$

[(3230·22,4)/80 — количество абсорбированной SO<sub>3</sub>, м<sup>3</sup>].

Теплопотери в окружающее пространство, принимаемые равными 2% от прихода теплоты (по практическим данным), составляют:

$$21\,660\,500 \cdot 0,02 = 433\,200 \text{ кДж}$$

Теплота, уносимая олеумом, есть разность между приходом теплоты и перечисленными выше статьями расхода ее:

$$21\,660\,500 - 2\,875\,200 - 433\,200 = 18\,352\,000 \text{ кДж}$$

Находим температуру выходящего олеума:  $18\,352\,000 / (1,37 \times 265\,230) = 50,5$  °С.

Составляем часовой тепловой баланс олеумного абсорбера:

Приход	кДж	Расход	кДж
с газом . . . . .	4 703 000	с газом . . . . .	2 875 200
с олеумом . . . . .	14 462 400	теплопотери . . . . .	433 200
теплота абсорбции SO <sub>3</sub> . . . . .	2 495 100	с олеумом . . . . .	18 352 000
Всего . . . . .		Всего . . . . .	
	21 660 500		21 660 500

## Приход теплоты в моногидратный абсорбер

За счет поступающего газа вносится столько теплоты, сколько уносится газом из олеумного абсорбера, т. е. 2 875 200 кДж.



Теплота, вносимая 98%-ной  $H_2SO_4$ :

$$348\,875 \cdot 1,46 \cdot 40 = 20\,374\,300 \text{ кДж}$$

[1,46 — теплоемкость кислоты, кДж/(кг·К)].

Выделение теплоты за счет абсорбции  $SO_3$ . В моногидратном абсорбере поглощается 7120 кг  $SO_3$ . Допускаем, что поглощение происходит при 60 °С. При смешении воды и жидкой трехокиси серы с образованием 98%-ной  $H_2SO_4$  выделяется 101,4 кДж/моль  $SO_3$  (24,2 ккал/моль) [1, с. 456, табл. IX]. Кроме того, необходимо учесть теплоту конденсации  $SO_3$ , равную 481,85 кДж/кг.

Количество теплоты, выделяющейся при абсорбции

$$\frac{7120}{80} \cdot 101\,400 + 7120 \cdot 481,85 = 12\,455\,200 \text{ кДж}$$

Общее количество поступившей теплоты:

$$Q_{\text{привх}} = 2\,875\,200 + 20\,374\,300 + 12\,455\,200 = 35\,704\,700 \text{ кДж}$$

Расход теплоты из моногидратного абсорбера.

За счет уходящего газа:

$$\left(41\,400 - \frac{10\,350 \cdot 22,4}{80}\right) \cdot 1,42 \cdot 50 = 2\,740\,800 \text{ кДж}$$

[(10 350·22,4)/80 — количество абсорбированной  $SO_3$  в абсорбционном отделении, м<sup>3</sup>].

Теплопотери в окружающее пространство, принимаемые равными 2% от прихода теплоты:

$$35\,704\,688 \cdot 0,02 = 714\,100 \text{ кДж}$$

Теплоту, уносимую кислотой, вычисляем по разности:

$$35\,704\,700 - 2\,740\,800 - 714\,100 = 32\,249\,800 \text{ кДж}$$

Находим температуру выходящего моногидрата:

$$32\,249\,800 / 1,46 \cdot 355\,995 = 62,5^\circ\text{C}$$

Составляем часовой тепловой баланс моногидратного абсорбера:

Приход	кДж	Расход	кДж
с газом . . . . .	2 875 200	с газом . . . . .	2 740 800
с орошающей кислотой . . . . .	20 374 300	теплопотери . . . . .	714 100
теплота абсорбции $SO_3$ . . . . .	12 455 200	с кислотой . . . . .	32 249 800
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	35 704 700	Всего . . . . .	35 704 700

**Пример II.60.** В олеумный абсорбер поступает 30 800 м<sup>3</sup>/ч газа, содержащего 7,5% (об.)  $SO_3$ . Определить размеры абсорбера для следующих условий его работы: степень абсорбции  $SO_3$  — 40%; температура олеума, орошающего абсорбер — 45 °С; выте-

кающего из абсорбера — 55 °С; удельная поверхность насадки 87,5 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>; плотность орошения 10 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

Абсорбер орошают олеумом, содержащим: 19,5% SO<sub>3</sub>; вытекающий содержит 21% SO<sub>3</sub><sub>своб.</sub>

*Решение.* Общее содержание SO<sub>3</sub> в газе: 30 800 · 0,075 = 2310 м<sup>3</sup>.  
Должно поглотиться в абсорбере:

$$(2310 \cdot 0,4 \cdot 80) / 22,4 = 3300 \text{ кг.}$$

Определяем количество олеума  $G$ , поступающего на орошение, кг:

$$G \cdot 0,195 + 3300 = (G + 3300) \cdot 0,21$$

[0,195 и 0,21 — массовые доли SO<sub>3</sub><sub>своб.</sub> в орошающем и вытекающем олеуме].

Решив это уравнение, получим:  $G = 180\,500$  кг/ч или 95 м<sup>3</sup>/ч.

Площадь сечения абсорбера и его диаметр:

$$S = 95/10 = 9,5 \text{ м}^2; \quad D = \sqrt{(9,5 \cdot 4)/3,14} = 3,5 \text{ м}$$

Проверим, удовлетворяет ли этот диаметр абсорбера скорости газа, равной 0,8—1 м/с.

Скорость газа в абсорбере: 30 800/(3600 · 9,5) = 0,91 м/с.

Для нормального протекания процесса необходимая поверхность соприкосновения фаз:

$$F = Q/K \Delta P$$

Здесь  $Q$  — количество абсорбированного SO<sub>3</sub> (3300 кг);

$K$  — коэффициент скорости абсорбции, определяемый по формуле (II.20) с учетом литературных данных [30, с. 590] \*:

$$K = 1,95 \cdot 10^{-4} \cdot 0,91^{0,8} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{Па})$$

$\Delta P$  — движущая сила процесса, равная

$$\Delta P = 2,31g \frac{(7730 - 1390) - (4530 - 680)}{(7730 - 1390)/(4530 - 680)} = 5070 \text{ Па}$$

где 7730 и 4530 — парциальные давления SO<sub>3</sub> в газе на входе в абсорбер и выходе из него, Па;

1390 и 680 — равновесные парциальные давления SO<sub>3</sub> над 21%-ным олеумом при 55 °С и 19,5%-ным при 45 °С [30, с. 111] \*, Па.

Итак

$$F = 3300 / (1,53 \cdot 10^{-4} \cdot 5070) = 4320 \text{ м}^2$$

или с учетом коэффициента запаса (30%):

$$F = 4320 \cdot 1,3 = 5600 \text{ м}^2$$

Объем и высота насадочной части абсорбера:

$$V = 5600/87,5 = 63,5 \text{ м}^3; \quad H = 63,5/9,5 = 6,7 \text{ м}$$

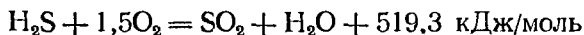
\* Табличные значения переведены в Па с учетом того, что 1 мм рт. ст. = 133,3 Па.

#### § 4 ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕРОВОДОРОДА

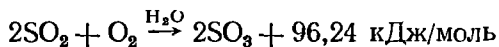
Сероводород, содержащий 94% серы, извлекают из промышленных и природных горючих газов. Концентрация в них сероводорода колеблется в широких пределах (0,1—6%). При очистке этих газов можно получить концентрированный сероводород и переработать его в серную кислоту.

Производство серной кислоты из сероводорода схематически может быть представлено следующими стадиями:

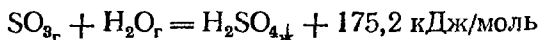
сжигание сероводорода в воздухе —



окисление сернистого ангидрида на катализаторе в присутствии водяных паров, называемое «мокрым катализом» —



конденсация полученной смеси  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием серной кислоты —



#### Сжигание сероводорода

При сжигании сероводорода выделяется большое количество теплоты. Поэтому перед подачей на катализатор газовую смесь, выходящую из печи, охлаждают в паровом котле-утилизаторе. Печь для сжигания сероводорода представляет собой стальной цилиндрический котел, футерованный огнеупорным кирпичом, с колосниковой насадкой из шамотного кирпича. Сероводородный газ поступает в верхнюю часть печи через горелку, в которой смешивается с воздухом; внутри печи эта смесь сгорает в виде факела. Обжиговый газ отводится с низа печи по газоходу, где имеется предохранительный взрывной клапан. Тепловое напряжение печи 650—850 МДж/(м<sup>3</sup>·ч).

Обозначим:  $V_r$  и  $V_{\text{возд}}$  — количества поступающих в печь сероводородного газа и воздуха, м<sup>3</sup>/ч;

$a$  и  $c$  — концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в сероводородном газе, % (об.);

$b$  и  $d$  — концентрации  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в воздухе, % (об.);

$V_{\text{SO}_2}$ ,  $V_{\text{O}_2}$  и  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  — количества  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газе, выходящем из печи, м<sup>3</sup>/ч.

Если в поступающем сероводородном газе отсутствует кислород, то количества основных компонентов газа, выходящего из печи, равны, в м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{aV_r}{100}; \quad V_{\text{O}_2} = \frac{bV_{\text{возд}}(1-d/100)}{100} - \frac{1,5aV_r}{100};$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{aV_r}{100} + \frac{cV_r}{100} + \frac{dV_r}{100}$$

Используя эти выражения, обозначим через  $x$ ,  $y$  и  $z$  содержания [в % (об.)] SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в газе после печи, а через  $\delta$  — коэффициент, характеризующий объем воздуха, приходящийся на 1 м<sup>3</sup> сероводородного газа. С учетом того, что воздух содержит 21% (об.) O<sub>2</sub>, т. е.  $b = 21\%$  (об.), находим следующие расчетные уравнения:

$$x = \frac{a}{1 + \delta - a/200}; \quad y = \frac{21\delta(1-d/100) - 1,5a}{1 + \delta - a/200};$$

$$z = \frac{a + c - \delta d}{1 + \delta - a/200} \quad (\text{II.32})$$

Концентрация серной кислоты  $C$ , которая может быть получена в установках, использующих сероводород, может быть подсчитана по формуле:

$$C = \frac{122,5}{1 + (22,5/aZ) - (a + c + \delta d)}$$

где  $Z$  — степень превращения сернистого ангидрида, %.

**Пример II.61.** Определить состав получаемого газа и теоретическое количество воздуха, необходимого для сжигания 1000 м<sup>3</sup> сероводородного газа, в котором содержится 85% H<sub>2</sub>S и 4% (об.) H<sub>2</sub>O. Воздух содержит 1,5% (об.) H<sub>2</sub>O.

*Решение.* В 1000 м<sup>3</sup> сероводородного газа содержится 850 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S и 40 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

Определим количества, в м<sup>3</sup>:

кислорода, необходимого для полного сжигания сероводорода согласно реакции  $\text{H}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  —

$$(850 \cdot 1,5 \cdot 22,4) / 22,4 = 1275$$

сухого воздуха  $1275 / 0,21 = 6071,5$

влаги, поступившей с воздухом —

$$(6071,5 \cdot 1,5) / (100 - 1,5) = 92$$

В результате сжигания сероводорода образуется 850 м<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> и 850 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Получаемый газ содержит, м<sup>3</sup>:

SO <sub>2</sub>	. . . . .	850
H <sub>2</sub> O	. . . . .	850 + 92 + 40 = 982
N <sub>2</sub>	. . . . .	6071,5 - 1275 = 4796,5

Общий объем газа:  $850 + 982 + 4796,5 = 6628,5$  м<sup>3</sup>.

Состав газа, % (об.):

SO <sub>2</sub> . . . . .	12,8
H <sub>2</sub> O . . . . .	14,9
N <sub>2</sub> . . . . .	72,3

Те же результаты могут быть получены при использовании формул (II.32); например, содержание SO<sub>2</sub> в газе равно:

$$x = \frac{a}{1 + \delta - a/200} = \frac{85}{1 + 6,163 - 85/200} = 12,8\% \text{ (об.)}$$

$$\delta = \frac{6071,5 + 92}{1000} = 6,163$$

Дальнейшая переработка газа, получаемого при сжигании сероводорода, возможна при наличии в нем кислорода. Поэтому сжигают сероводород в избытке воздуха. В газе, выходящем из печи, должно быть 5—7% (об.) O<sub>2</sub>; этого добиваются поддержанием отношения объемов воздуха и сероводородного газа ( $\delta$ ) в пределах 9—10.

**Пример II.62.** Определить состав газа, получаемого при сжигании сероводородного газа, содержащего 85% H<sub>2</sub>S и 4% (об.) H<sub>2</sub>O. Количество воздуха, подаваемого в горелку, равно десятикратному объему газа.

Воздух содержит 1,5% (об.) H<sub>2</sub>O.

*Решение.* Состав обжигового газа находим по формулам (II.32):

$$\text{SO}_2 = \frac{85}{1 + 10 - 85/200} = 8,05\%; \quad \text{O}_2 = \frac{21 \cdot 10 (1 - 1,5/100) - 1,5 \cdot 85}{1 + 10 - (85/200)} = 7,6\%;$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{85 + 4 + 10 \cdot 1,5}{1 + 10 - 85/200} = 9,87\%;$$

$$\text{N}_2 = 100 - 8,05 - 7,6 - 9,87 = 74,5\%$$

**Пример II.63.** Составить материальный и тепловой балансы сжигания сероводорода для сериокислотного завода производительностью 10 т/ч моногидрата. Исходный газ содержит 90% H<sub>2</sub>S, 5% H<sub>2</sub>O и 5% (об.) N<sub>2</sub>. На 1 м<sup>3</sup> сероводородного газа в печь подается 10 м<sup>3</sup> воздуха (в пересчете на сухой); содержание влаги в воздухе 1% (об.). Температура поступающего воздуха и сероводородного газа 20 °С.

*Решение.* Производим материальный расчет. Количество 100%-ного сероводородного газа, которое необходимо сжечь в печи:

$$10\,000 \cdot 22,4/98 = 2290 \text{ м}^3/\text{ч}$$

С учетом производственных потерь (5%), необходимо подать в печь, м<sup>3</sup>/ч:

$$100\% \text{-ного H}_2\text{S} \quad 2290/0,95 = 2410$$

$$\text{или } 90\% \text{-ного сероводородного газа } 2290/(0,9 \cdot 0,95) = 2680$$

$$\text{Количество сухого воздуха, подаваемого в печь; } 2680 \cdot 10 = 26\,800 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

С воздухом войдет в печь водяных паров:  $(2680 \cdot 0,01)/0,99 = 270 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Кроме того, с воздухом поступит,  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$\text{O}_2 \dots\dots\dots 26\ 800 \cdot 0,21 = 5\ 600$   
 $\text{N}_2 \dots\dots\dots 26\ 800 \cdot 0,79 = 21\ 200$

На сжигание сероводорода согласно реакции:  $\text{H}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  израсходуется кислорода:

$2680 \cdot 0,9 \cdot 1,5 = 3630 \text{ м}^3/\text{ч}$

При этом образуется по  $2410 \text{ м}^3/\text{ч}$  сернистого ангидрида и водяных паров.

Количество и состав обжигового газа:

	$\text{м}^3/\text{ч}$	% (об.)
$\text{SO}_2 \dots\dots$	2 410	8,45
$\text{O}_2 \dots\dots$	$5\ 600 - 3\ 630 = 1\ 970$	6,9
$\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	$2\ 680 \cdot 0,05 + 2\ 410 + 270 = 2\ 814$	9,85
$\text{N}_2 \dots\dots$	$21\ 200 + 2\ 680 \cdot 0,05 = 21\ 334$	74,8
<b>Всего. . . . .</b>	<b>28 528</b>	<b>100</b>

Составляем материальный баланс сжигания сероводорода:

	$\text{м}^3/\text{ч}$	кг/ч		$\text{м}^3/\text{ч}$	кг/ч
Привход			Расход		
сероводородный газ			печной газ		
$\text{H}_2\text{S} \dots\dots$	2 410	3 660	$\text{SO}_2 \dots\dots$	2 410	6 900
$\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	135	107	$\text{O}_2 \dots\dots$	1 970	2 810
$\text{N}_2 \dots\dots$	135	167	$\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	2 814	2 260
воздух			$\text{N}_2 \dots\dots$	21 334	26 500
$\text{O}_2 \dots\dots$	5 600	8 000	<b>Всего. . . . .</b>		<b>38 470</b>
$\text{N}_2 \dots\dots$	21 200	26 400			
$\text{H}_2\text{O} \dots\dots$	270	216			
<b>Всего. . . . .</b>	<b>38 550</b>	<b>38 550</b>			

Невязка баланса:

$$(38\ 550 - 38\ 470)/38\ 550 \cdot 100 = 0,2\%$$

Определим статьи теплового баланса.

Приход теплоты

За счет поступающего сероводородного газа (условно считаем, что газ содержит только  $\text{H}_2\text{S}$ ):

$$2680 \cdot 1,47 \cdot 20 = 78\ 800 \text{ кДж/ч}$$

[1,47 — теплоемкость сероводорода, отнесенная к  $1 \text{ м}^3$  газа при нормальных условиях,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ ].

Теплота, вносимая воздухом:

$$(26\ 800 + 270) \cdot 1,34 \cdot 20 = 725\ 500 \text{ кДж/ч}$$

[1,34 — теплоемкость воздуха (ввиду малого содержания влаги в воздухе различием теплоемкости водяного пара и сухого воздуха пренебрегаем), кДж/(м<sup>3</sup>·К)].

При сжигании сероводорода выделится  
 $(2410 \cdot 519,3 \cdot 1000) / 22,4 = 55\,871\,000$  кДж/ч

[519,3 кДж — теплота сгорания 1 моль H<sub>2</sub>S].

Общее количество поступившей теплоты:

$$Q_{\text{прих}} = 78\,800 + 725\,500 + 55\,871\,000 = 55\,675\,300 \text{ кДж/ч}$$

### Расход теплоты

За счет теплопотерь из печи в окружающее пространство, принимаем равными 20% от прихода теплоты, уходит:

$$55\,675\,300 \cdot 0,2 = 11\,135\,000 \text{ кДж/ч}$$

Теплота, уносимая обжиговым газом, равна разности между приходом теплоты и теплопотерями:

$$55\,675\,300 - 11\,135\,000 = 44\,325\,300 \text{ кДж/ч}$$

Принимая среднюю теплоемкость обжигового газа 1,38 кДж/(м<sup>3</sup>·К), определим температуру газа, уходящего из печи:

$$t = \frac{44\,325\,300}{1,38 \cdot 28\,528} = 1126^\circ \text{C}$$

1. Составляем часовой тепловой баланс сжигания сероводорода:

Приход	кДж	Расход	кДж
с сероводородным газом	78 800	теплопотери . . . . .	11 135 000
с воздухом . . . . .	725 500	с печным газом . . . . .	44 325 300
теплота реакции . . . . .	55 871 000		
<b>Всего . . . . .</b>	<b>55 675 300</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>55 675 300</b>

### Окисление сернистого газа в присутствии водяных паров

Сернистый газ, полученный при сжигании сероводорода, окисляют на ванадиевом катализаторе. Пары воды, содержащиеся в газе, не оказывают вредного влияния на активность контактной массы при температуре, превышающей температуру конденсации серной кислоты, а поскольку паров воды в газе много, то сушить газ невыгодно. Присутствие в газе CO, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO, обычно сопутствующих сероводородному газу, также не мешает нормальному ведению процесса.

Процесс окисления SO<sub>2</sub>, полученного из сероводорода, рассчитывают тем же методом, что и обычный процесс окисления SO<sub>2</sub>, содержащегося в печном газе. Значения равновесной степени превращения, приводимые для «стандартного» газа, содержащего 7% SO<sub>2</sub> и 11% (об.) O<sub>2</sub>, практически совпадают с таковыми для газовой смеси, полученной сжиганием сероводорода и содержащей 6,44% SO<sub>2</sub> и 10,12% (об.) O<sub>2</sub>. Оптимальные температуры

процесса окисления  $\text{SO}_2$ , а также фиктивное время соприкосновения, при котором достигается заданная степень превращения, одинаковы для газов с равным отношением концентрации  $\text{O}_2$  к  $\text{SO}_2$ .

Следовательно, имеющиеся табличные данные для определения фиктивного времени соприкосновения газа с катализатором при обычном ведении процесса [с применением газа, содержащего 7% (об.)  $\text{SO}_2$ ], могут быть использованы для газа, полученного сжиганием сероводорода, содержащего 6,44%  $\text{SO}_2$  и 10,12% (об.)  $\text{O}_2$ .

Более точно необходимое время контакта газа с катализатором рассчитывают по уравнению (II.26), деля каждый слой контактной массы на несколько произвольно выбранных участков. Суммируя найденные значения, получают общее время контакта в слое.

Обычно для окисления используют контактные аппараты с добавлением холодного воздуха между слоями. На входе в контактный аппарат поддерживают концентрацию  $\text{SO}_2 \sim 10\%$  (об.) и степень превращения в первом слое доводят до 0,5—0,55, а на последующих стадиях контактирования добавляют такое количество воздуха, чтобы содержание кислорода в газе приближалось к оптимальному.

Количество воздуха  $z$ , которое надо добавлять после каждой стадии контакта на единицу объема газа, можно определить, исходя из температурных условий процесса

$$t_k = \frac{t_n + z t_{\text{возд}}}{1 + z}$$

где  $t_n$  и  $t_k$  — начальная и конечная температуры газа, °С;  
 $t_{\text{возд}}$  — температура воздуха, °С.

**Пример II.64.** Рассчитать объем контактной массы на первом участке первого слоя катализатора для окисления  $\text{SO}_2$ , получаемого сжиганием сероводорода, пользуясь следующими данными: производительность контактного аппарата 15 т/ч моногидрата; состав газа

	% (об.)
$\text{SO}_2$ . . . . .	10
$\text{O}_2$ . . . . .	4,27
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	11,87
$\text{N}_2$ . . . . .	73,86
Всего . . . . . 100	

используется ванадиевая контактная масса (БВВ); энергия активации для нее  $E = 59\,900$  кДж/кмоль; коэффициент для подсчета константы скорости реакции для гранулированной контактной массы  $K_0 = 0,222$ ;

принимаемый режим работы контактного аппарата — температура входа газа в контактный аппарат 455 °С; степень превращения на первом слое  $x = 0,5$  \*

\* Относительно низкая степень превращения в первом слое принята потому, что в контактный аппарат подается газ, содержащий 10% (об.)  $\text{SO}_2$ .



*Решение.* Первый слой контактной массы делим на 5 участков. Степени превращения после каждого участка принимаем равными: 0,15; 0,25; 0,40; 0,47 и 0,5.

По данным, приведенным на стр. 65,  $\lambda = 278^\circ\text{C}$ , следовательно температура газа на выходе из 1-го участка первого слоя равна:

$$t = 455 + 279 \cdot 0,15 = 497^\circ\text{C}$$

Необходимое время контакта подсчитываем по формуле (II.26) при  $t = 500^\circ\text{C}$  ( $K_p = 0,156$  и  $K_c = 1,94 \cdot 10^{-5}$ )

$$\Delta\tau = \frac{1 - 0,2 \cdot 0,15}{101 \cdot 323 \cdot 1,94 \cdot 10^{-6}} \left[ \frac{0,1 \cdot 0,15}{0,035 - \frac{0,15}{318,3 \cdot 0,156 (1 - 0,15)}} \right]^2 = 0,260 \text{ с}$$

$$\text{где } 0,035 = \beta = \frac{0,0427 - (0,1 \cdot 0,15)/2}{1 - (0,1 \cdot 0,15)/2}$$

Подсчитав  $\Delta\tau$  для следующих участков, получим общее время контактирования  $\tau$  на первом слое ( $\tau = \sum \Delta\tau$ ). По выражению  $V = cV_r\tau_0$  (стр. 63) находим объем катализатора с учетом общей производительности аппарата по газу.

**Пример II.65.** По данным предыдущего примера определить количество воздуха с  $t = 20^\circ$ , которое надо подать после первого слоя для понижения температуры газа на входе во второй слой до температуры  $460^\circ\text{C}$ .

*Решение.* Температура газа на выходе из первого слоя:  $t = 455 + 279 \cdot 0,5 = 594,5^\circ\text{C}$ .

Принимая теплоемкость воздуха равной теплоемкости газа и обозначив количество воздуха, подаваемого на  $1 \text{ м}^3$  газа, через  $z$ , можно написать следующее отношение:

$$\frac{595,5 + 20z}{1 + z} = 460 \text{ и } z = 0,307 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

## Конденсация паров серной кислоты

При мокром катализе сернистого газа в выходящей из контактного аппарата газовой смеси содержатся серный ангидрид и пары воды, которые конденсируются в серную кислоту при охлаждении газа в аппаратах разного типа: трубчатых, барботажных или в орошаемых башнях.

Концентрация [в % (масс.)] получаемой кислоты может быть рассчитана по формуле

$$C = \frac{122,5g_{\text{SO}_2}}{g_{\text{SO}_2} + g_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{II.33})$$

где  $g_{\text{SO}_2}$  и  $g_{\text{H}_2\text{O}}$  — количества серного ангидрида и воды в газе, поступающем из контактного аппарата, кг/ч.

При конденсации серной кислоты в орошаемой башне количество кислоты, подаваемой на орошение, определяют по формуле

$$B = \frac{Q}{C(t_k - t_n)} \quad (\text{II.34})$$

где  $Q$  — количество теплоты, выделяющейся в процессе конденсации, кДж/ч;

$C$  — теплоемкость полученной серной кислоты, кДж/(кг·К);  
 $t_k$  и  $t_n$  — конечная и начальная температура, °С.

Количество выделившейся теплоты в процессе конденсации определяется суммой

$$Q = Q_r + Q_{об} + Q_k + Q_{разб}$$

где  $Q$ ,  $Q_{об}$ ,  $Q_k$  и  $Q_{разб}$  — теплоты, выделяющиеся при охлаждении газа, образовании кислоты, конденсации паров серной кислоты и воды и разбавлении серной кислоты, кДж/ч.

**Пример II.66 \***. Определить размеры башни для выделения паров серной кислоты из газов, полученных окислением сернистого ангидрида мокрым катализом для системы производительностью 5000 кг/ч моногидрата серной кислоты.

Температуры: газа на входе в башню 450 °С, на выходе — 75 °С; серной кислоты на входе в башню 50 °С, на выходе — 80 °С.

Состав газа на входе в башню:

	% (об.)	м <sup>3</sup> /ч	кг/ч
SO <sub>2</sub> . . . . .	5,22	1 119	4 021
H <sub>2</sub> O . . . . .	7,38	1 581	1 280
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,08	17	75
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> и др. . . . .	87,32	18 683	24 094
<b>Всего . . . . .</b>	<b>100,00</b>	<b>21 400</b>	<b>29 470</b>

*Решение.* Для определения концентрации полученной кислоты принимаем, что происходит полная конденсация паров серной кислоты, сернистого ангидрида и воды. Эту концентрацию находим по формуле (II.33):

$$\frac{122,5 [4021 + (75-80)/98]}{4021 + (75-80)/98 + 1280} = 93\%$$

Подсчитаем количество теплоты, выделяющейся в процессе конденсации, если в башню поступает газа 21 400, а уходит 18 683 м<sup>3</sup>/ч.

\* А. Г. Амелин [1, стр. 303].

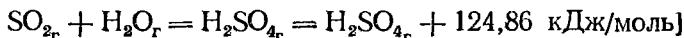
Статьи, за счет которых теплота выделяется, кДж/ч:  
охлаждение газов —

$$Q_{\Gamma} = 21\,400 \cdot 1,38 \cdot 450 - 18\,683 \cdot 1,38 \cdot 75 = 11\,381\,700$$

образование кислоты—

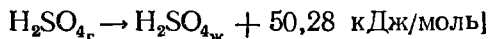
$$Q_{об} = 5000 \cdot 1240,2 = 6\,201\,200$$

[1240,2 — теплота образования серной кислоты (в кДж/кг), рассчитанная согласно реакции



конденсация паров кислоты  $Q_{к} = 5000 \cdot 511,2 = 2\,555\,900$

[511,2 — теплота конденсации паров серной кислоты (в кДж/кг), рассчитанная согласно реакции



разбавление кислоты от 100 до 93% [см. формулу (II.1)] —

$$Q_{разб} = 1\,065\,100$$

Общее количество выделившейся в процессе теплоты:

$$Q = 11\,381\,700 + 6\,201\,200 + 2\,555\,900 + 1\,065\,100 = \\ = 21\,203\,900 \text{ кДж/ч}$$

Количество орошаемой кислоты вычисляем по формуле (II.34)

$$B = 21\,203\,900 / 1,55 (80 - 50) = 456\,000 \text{ кг/ч}$$

где 1,55 — теплоемкость 93%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кДж/(кг·К)

Поверхность насадки башни определяем, исходя из необходимости обеспечить отвод 21 203 900 кДж/ч. При этом кислота нагревается от 50 до 80 °С, а газ охлаждается от 450 до 75 °С.

Среднелогарифмическая разность температур в башне:

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{(450 - 80) - (750 - 50)}{2,3 \lg (450 - 80)/(750 - 50)} = 128^\circ\text{C}$$

Коэффициент теплопередачи принимаем равным 12,57 кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К); тогда:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{21\,203\,900}{12,57 \cdot 128} = 13\,178 \text{ м}^2 \text{ или } F = 13\,200 \text{ м}^2$$

Объем насадки башни при заполнении ее кольцами 50 × 50 × 5 (удельная поверхность 110 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>), с учетом коэффициента запаса 1,2, равен

$$V_{н} = (1,2 \cdot 13\,200) / 110 = 144 \text{ м}^3$$

Принимая фиктивную скорость газа в башне 0,3 м/с (в расчете на его объем при нормальных условиях), найдем площадь сечения башни, высоту слоя насадки и диаметр башни:

$$S = 21\,400 / (3600 \cdot 0,3) = 19,82 \text{ м}^2; \quad H = 144 / 19,82 = 7,3 \text{ м};$$

$$D = \sqrt{19,82 / 0,785} \approx 5 \text{ м}$$

## § 5. НИТРОЗНЫЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В нитрозном методе производства серной кислоты очищенный печной газ обрабатывают нитрозой — серной кислотой, содержащей растворенные окислы азота. Сернистый газ печного газа поглощается нитрозой и окисляется высшими окислами азота с образованием серной кислоты. Выделяющаяся окись азота окисляется кислородом воздуха и возвращается в производственный цикл. Частичные потери окислов азота с выхлопными газами и выводи-

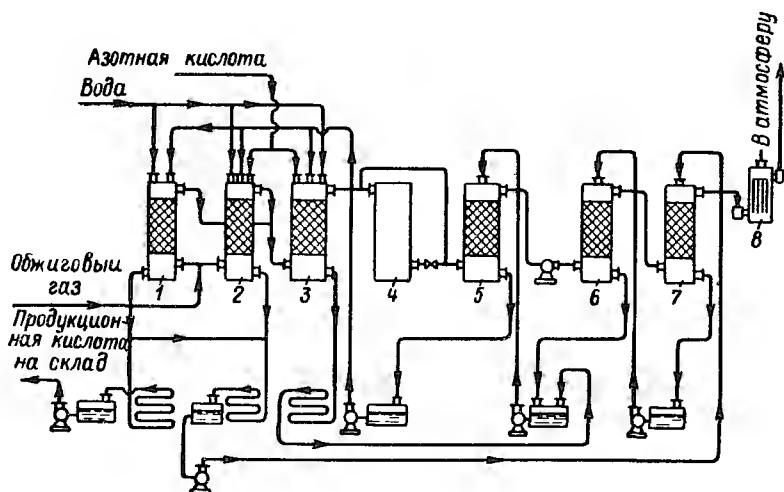


Рис. II.19. Схема семибашенной системы:

1 — денитратор; 2 и 3 — производственные башни; 4 — окислительная башня; 5, 6 и 7 — абсорбционные башни; 8 — электрофильтр; 9 — квостовой вентилятор.

мой производственной кислотой восполняются добавлением в нитрозную систему азотной кислоты.

Технологический процесс производства серной кислоты нитрозным методом протекает в двух зонах:

продукционной — в ней сернистый газ окисляется нитрозой с образованием серной кислоты, а окислы азота выделяются в газовую фазу, т. е. происходит денитрация кислоты;

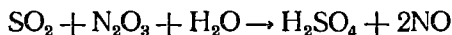
абсорбционный — в ней окисляются окислы азота и поглощаются с образованием нитрозы, поступающей в производственную зону.

Нитрозным методом серную кислоту получают в башнях, заполненных насадкой и орошаемых разными по содержанию окислов азота нитрозами (рис. II.19). Обычно производственная и абсорбционная зоны состоят из двух-трех башен каждая. Между этими зонами расположен неорошаемый окислительный объем, в котором

происходит окисление окиси азота. Обжиговый газ, содержащий ~10% (об.)  $\text{SO}_2$  и имеющий температуру 350—400 °С, поступает параллельно в две первые башни: в башню-денитратор (1), из которой отбирают продукцию, и в первую продукционную башню 2, в которой глубокой денитрации серной кислоты не происходит. Затем оба потока газа поступают во вторую продукционную башню 3, где происходит окончательная доработка сернистого газа.

Скорость газа в пересчете на полное сечение продукционной башни поддерживают равной 0,5—0,7 м/с.

В продукционной зоне газ взаимодействует с нитрозой, содержащей 76—82%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 10—17% окислов азота (в пересчете на  $\text{HNO}_3$ ). Для материальных расчетов кислотообразования может быть использовано простое стехиометрическое соотношение, позволяющее определить количество нитрозы, подаваемой в продукционную зону:



Количество кислоты, подаваемой на все башни в единицу времени, выражаемое в  $\text{м}^3/\text{ч}$ , называют количеством орошения; отношение количества орошения к количеству готовой кислоты, выводимой из системы, — кратностью орошения.

Плотностью орошения называют количество жидкости, подаваемое на единицу площади поперечного сечения башни [в  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ ]. Например, плотность орошения продукционных башен — 3—5  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Количество окислов азота, выраженное в кг  $\text{HNO}_3$ , выделяющиеся в газовую фазу в продукционной зоне, отнесенное к 1 т продукции системы в моногидрате, называют азотооборотом. Азотооборот колеблется от 350 до 900 кг  $\text{HNO}_3$ , тогда как согласно стехиометрическому уравнению он должен равняться:

$$(76 \cdot 1000)/98 = 776 \text{ кг } \text{N}_2\text{O}_3 \text{ или } (776 \cdot 126)/76 = 1286 \text{ кг } \text{HNO}_3$$

Уменьшение количества азотной кислоты, находящейся в продукционной зоне, возможно по той причине, что окислы азота успевают за один цикл несколько раз послужить передатчиком кислорода.

Важными показателями работы башенных систем являются количество теряемой азотной кислоты на 1 т продукции (10—15 кг/т) и интенсивность, характеризующаяся количеством серной кислоты (в кг), снимаемой с единицы объема системы в сутки [200—250  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ ].

Интенсивность определяют по внешним размерам башен (без окислительного объема).

**Пример II.67.** Определить количество и кратность орошения башенной системы производительностью 10 т/ч моногидрата, состоящей из двух продукционных башен, двух абсорбционных и

неорошаемого окислительного объема. Часовая подача кислоты на башни (в м<sup>3</sup>):

I — 41, II — 159, III — 199, IV — 37.

*Решение.* Количество орошения:  $41 + 159 + 199 + 37 = 435$  м<sup>3</sup>/ч.

Кратность отношения:  $435/10 = 43,5$  м<sup>3</sup>/т.

**Пример II.68.** Определить плотность орошения башни диаметром 3,5 м, если на нее поступает 25 м<sup>3</sup>/ч нитрозы.

*Решение.* Плотность орошения:  $25/(0,785 \cdot 3,5^2) = 2,6$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч)

**Пример II.69.** Определить количество 6%-ной нитрозы, которое нужно подать на орошение башен продукционной зоны для выработки 10 т моногидрата в сутки, если азотооборот в нитрозной системе равен 560 кг HNO<sub>3</sub> на 1 т моногидрата и продукционная кислота содержит 0,05% HNO<sub>3</sub> (или 0,03% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

*Решение.* Количество нитрозы на 1 т моногидрата:

$$\frac{560}{(6 - 0,05)} \cdot 100 = 9400 \text{ кг} = 9,4 \text{ т}$$

Количество нитрозы на всю производительность

$$9,4 \cdot 10 = 94 \text{ т/ч или } 94000/1674 = 51 \text{ м}^3$$

где 1674 — плотность нитрозы при температуре 15 °С, кг/м<sup>3</sup>.

**Пример II.70.** Определить общий объем башенной системы и высоту башен при интенсивности системы 200 кг/(м<sup>3</sup> · сут). если ее производительность равна 222 т моногидрата в сутки. Диаметры башен принять равными, в м:

	внутренний	наружный
I и IV . . . . .	3,5	4
II и III . . . . .	4,5	5

*Решение.* При равенстве высот всех башен их полный объем можно подсчитать по среднему наружному диаметру:

$$D_{\text{ср}} = (4 + 5)/2 = 4,5 \text{ м}$$

Средняя площадь поперечного сечения башен:

$$S_{\text{ср}} = (\pi \cdot 4,5^2)/4 = 15,9 \text{ м}^2$$

Общий объем системы, высота всех башен и каждой из них:

$$V_{\text{общ}} = 222000/200 = 1110 \text{ м}^3; \quad H = 1110/15,9 = 70 \text{ м};$$

$$h = 70/4 = 17,5 \text{ м}$$

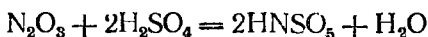
**Пример II.71.** Пересчитать содержание окислов азота в нитрозе на условную концентрацию HNO<sub>3</sub> и HNSO<sub>6</sub>, если состав нитрозы, поступающей в продукционную зону башенной системы, следующий:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 74%, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,6%, H<sub>2</sub>O — 23,4%.

*Решение.* Содержание HNO<sub>3</sub>:

$$(2,6 \cdot 126)/76 = 4,32\%$$

Содержание  $\text{HNSO}_5$  в соответствии с уравнением реакции



таково:  $(2,6 \cdot 2 \cdot 127)/76 = 8,7\%$ .

**Пример II.72.** Определить количество воды, необходимое для образования по нитрозному методу 600 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в моногидрате.

*Решение.* Количество воды, необходимое:

для образования моногидрата —  $(600 \cdot 18)/98 = 110$  т

для разбавления кислоты до стандартной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  76% —

$$600/0,76 - 600 = 790 - 600 = 190 \text{ т}$$

Общее количество воды составит:  $110 + 190 = 300$  т

**Примечание.** Расход реакционной воды составляет в среднем  $0,5 \text{ м}^3$  на 1 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Общий расход воды в производстве значительно больше в связи с использованием воды для охлаждения циркулирующих кислот; он достигает  $40-50 \text{ м}^3/\text{т}$ .

**Пример II.73.** В производственную башню подается 8000 кг нитрозы, содержащей 6%  $\text{HNO}_3$ ; из башни отводится 8500 кг кислоты, содержащей 0,03%  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Определить количество окиси азота, уходящей из башни

*Решение.* Концентрация  $\text{N}_2\text{O}_3$  в поступающей нитрозе:

$$(6 \cdot 76)/126 = 3,6\%$$

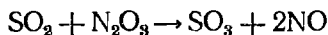
Следовательно, в поступающей нитрозе содержится  $\text{N}_2\text{O}_3$ :  $8000 \cdot 0,036 = 290$  кг

Количество  $\text{N}_2\text{O}_3$ , кг

в вытекающей нитрозе  $8500 \cdot 0,0003 = 2,6$

удалившейся из нитрозы  $290 - 2,6 = 287,4$

В соответствии с уравнением

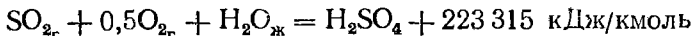


выделяется NO

$$(287,4 \cdot 60)/76 = 227 \text{ кг или } (227 \cdot 22,4)/30 = 169 \text{ м}^3$$

**Пример II.74.** В производственной башне образуется 2,8 т моногидрата в 1 ч. Определить количество теплоты, выделившейся в течение 1 ч в процессе кислотообразования, если вытекающая из башни кислота содержит 76%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Решение.* В соответствии с реакцией



Количество теплоты, выделяющейся при образовании моногидрата:

$$223 \text{ 315}/98 \cdot 1000 \cdot 2,8 = 6 \text{ 380 400 кДж/ч}$$

Теплоту разбавления моногидрата до 76%-ной  $H_2SO_4$  вычисляем с использованием табличных данных [30, с. 127, табл. П.76 ]:

$$395,54 \cdot 2800 = 1\,107\,500 \text{ кДж/ч}$$

Общее количество теплоты, выделившейся в башне:

$$6\,380\,400 + 1\,107\,500 = 7\,487\,900 \text{ кДж/ч}$$

**Пример П.75.** В первую производственную башню на каждую тонну моногидрата в продукции поступает  $2500 \text{ м}^3$  газа, содержащего 10%  $O_2$  и 2% (об.)  $H_2O$ . Башня орошается нитрозой с температурой  $70^\circ C$ . Считая, что в первой башне перерабатывается 40%  $SO_2$  и 70% из этого количества окисляется за счет окислов азота нитрозы, определить содержание водяного пара в выходящем газе и количество влаги газа, поглощенной в башне.

*Решение.* Количество водяного пара в поступающем газе:  
 $2500 \cdot 0,02 = 50 \text{ м}^3$ .

Количество перерабатываемого  $SO_2$ :  $2500 \cdot 0,1 \cdot 0,4 = 100 \text{ м}^3$ .

Так как 30%  $SO_2$  окисляется за счет кислорода газа (через окислы азота), то расход газообразного кислорода на окисление  $SO_2$  равен

$$100 \cdot 0,3 \cdot 0,5 = 15 \text{ м}^3$$

остальное количество  $SO_2$  окисляется за счет прямого действия нитрозы.

Количество окиси азота, выделившееся в газовую фазу, при этом будет:

$$100 \cdot 0,7 \cdot 2 = 140 \text{ м}^3$$

Таким образом, объем сухого газа, выходящего из первой башни, равен:

$$V_r = 2500 - 50 - 100 + 140 - 15 = 2475 \text{ м}^3$$

Количество водяного пара в газе, выходящем из башни, можно определить по формуле:

$$P_{H_2O} / (101\,323 - P_{H_2O}) \text{ м}^3$$

Принимаем парциальное давление водяного пара  $P_{H_2O}$  в уходящем газе равным равновесному над 75%-ной  $H_2SO_4$  при температуре поступающей нитрозы; при  $70^\circ C$   $P_{H_2O} = 1066,4 \text{ Па}$ .

Количество водяного пара, уносимого уходящим газом:

$$\frac{2475 \cdot 1066,4}{101323,2 - 1066,4} = 26,3 \text{ м}^3$$

Количество водяного пара, поглощенного в башне, определяем по разности между начальным и конечным его содержанием в газе:

$$50 - 26,3 = 23,7 \text{ м}^3$$

**Пример П.76.** Определить суточный расход азотной кислоты на 1 т моногидрата, если объем выхлопного газа составляет



2198 м<sup>3</sup>/т и суточная производительность сернокислотного цеха 500 т Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Содержание окислов азота в выхлопном газе равно 0,2% (об.). Потерей окислов азота с продукцией пренебречь.

*Решение.* Объем окислов азота в выхлопном газе на 1 т моногидрата:

$$2198 \cdot 0,002 = 4,4 \text{ м}^3$$

В пересчете на ННО<sub>3</sub>:  $(4,4 \cdot 63)/22,4 = 12,4 \text{ кг/т}$

Расход ННО<sub>3</sub> (100%) на суточную производительность цеха:

$$12,4 \cdot 500 = 6200 \text{ кг} = 6,2 \text{ т/сут}$$

**Пример II.77.** Составить материальный баланс первой производственной башни башенной системы. Часовое количество поступающего газа, кг/ч:

SO <sub>2</sub>	.....	4 610
O <sub>2</sub>	.....	1 920
N <sub>2</sub>	.....	20 000
H <sub>2</sub> O	.....	286

---

Всего . . . . . 26 816

Орошающая нитроза содержит 76% Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 4% ННО<sub>3</sub> и имеет температуру 80 °С. Вытекающая кислота содержит 76% Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,04% ННО<sub>3</sub>. Азотооборот равен 560 кг ННО<sub>3</sub> на 1 т моногидрата, а степень превращения SO<sub>2</sub> в первой башне 0,4.

Башенная система работает без денитратора и продукция отбирается из первой башни.

*Решение.* Количество моногидрата, вырабатываемого в первой производственной башне:

$$(4610 \cdot 0,4 \cdot 98)/64 = 2800 \text{ кг/ч}$$

Количество нитрозы, необходимое для орошения башни, кг: на 1 т моногидрата при азотообороте 560 кг —

$$\frac{560 \cdot 100}{4 - 0,04} = 15 100^*$$

на всю переработанную SO<sub>2</sub>  $14 150 \cdot 2,8 = 39 600$

При плотности нитрозы 1670 кг/м<sup>3</sup> объем ее:  $39 600/1670 = 23,7 \text{ м}^3/\text{ч}$

Рассчитаем статьи материального баланса первой производственной башни на часовую ее производительность.

\* Так как концентрации ННО<sub>3</sub> в нитрозе, поступающей на башню (4%) и вытекающей из башни (0,04%), относятся к разным количествам нитрозы, то при строгом расчете нельзя помещать в знаменатель разность 4—0,04; однако этот прием упрощает расчет, а вносимая погрешность не превышает 0,001%.

## Статьи прихода

Количество поступающего газа:		Количество поступающей нитрозы 39600 кг, в том числе:	
	кг	кг	%
SO <sub>2</sub>	4 610	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 100 76
O <sub>2</sub>	1 920	HNO <sub>3</sub>	1 580 4
N <sub>2</sub>	20 000	H <sub>2</sub> O	7 920 20
H <sub>2</sub> O	286		
<b>Всего . . . 26 816</b>		<b>Всего . . . 39 600 100</b>	

Для определения количества воды, подаваемой в башню, примем, что для образования 1 т моногидрата необходимо 0,5 т H<sub>2</sub>O. Следовательно, всего воды требуется: 0,5·2,8 = 1,4 т.

С газом поступает 286 кг H<sub>2</sub>O. Унос влаги с газом определяем по давлению водяного пара P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> над 76%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80 °C (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1399,6 Па). Количество влаги, уносимой газом, находим по формуле

$$V_{H_2O} = \frac{V_r P_{H_2O}}{101\,323 - P_{H_2O}}$$

где  $V_r = V_{SO_2} + V_{O_2} + V_{N_2} + V_{NO}$  — объем сухого газа, м<sup>3</sup>.

Определяем общий объем сухого газа, выходящего из башни:

$$SO_2 \quad 4610 \cdot 0,6 = 2770 \text{ кг/ч}; \quad V_{SO_2} = (2770 \cdot 22,4)/64 = 970 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{N_2} = (20\,000 \cdot 22,4)/28 = 16\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Определим V<sub>NO</sub>. На окисление 1 кмоль SO<sub>2</sub> расходуется 1 кмоль N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что эквивалентно 2 кмоль HNO<sub>3</sub>; при этом образуется 2 кмоль NO. Имеющиеся 39 600 кг нитрозы окисляют следующее количество SO<sub>2</sub>:

$$\frac{64 \cdot 39\,600 (0,04 - 0,0004)}{2 \cdot 63} = 806 \text{ кг/ч}$$

При этом образуется NO:  $V_{NO} = (806 \cdot 2 \cdot 22,4)/64 = 566 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Определим количество кислорода в выходящем газе.

В башню поступает 4610 кг SO<sub>2</sub>, остается в газе на выходе из башни 2770 кг, т. е. перерабатывается всего 1840 кг SO<sub>2</sub>, из них за счет прямого действия HNO<sub>3</sub> только 806 кг; остальное количество SO<sub>2</sub> окисляется за счет газообразного кислорода (переданного через окислы азота).

Расходуется кислорода на образование серной кислоты:

$$\frac{(4610 - 2770 - 806) \cdot 16}{64} = 259 \text{ кг/ч}$$

Так как с входящим в башню газом поступает кислорода 1920 кг/ч, то в газе остается кислорода:

$$1920 - 259 = 1661 \text{ кг/ч}; \quad V_{O_2} = (1661 \cdot 22,4)/32 = 1160 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Общий объем сухого газа, уходящего из башни:

$$V_r = 970 + 16\,000 + 656 + 1160 = 18\,695 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество влаги, уносимой газом

$$\frac{18\,695 \cdot 1399,6}{101323,2 - 1399,6} = 265 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } \frac{265 \cdot 18}{22,4} = 214 \text{ кг/ч}$$

Составляем баланс воды.

Всего требуется воды:

	кг
на образование 76%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	1400
уносится газом . . . . .	214
Всего . . . . .	
	1614

Так как с выходящим газом поступает 286 кг воды, то количество воды, которое нужно подать в башню, составляет: 1614 — 286 = 1328 кг/ч.

Статьи расхода

Количество уходящего газа:		Количество кислоты, вытекающей из башни:	
	кг      м <sup>3</sup>		кг/ч
SO <sub>2</sub> . . . . .	2 770      970	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	30 100 + 2 800 = 32 900
N <sub>2</sub> . . . . .	20 000      16 000	H <sub>2</sub> O . . . . .	7 920 + 1 400 = 9 320
O <sub>2</sub> . . . . .	1 661      1 160	HNO <sub>3</sub> . . . . .	0,0004 (39 600 + 2 800) = 17
NO . . . . .	760      565		
H <sub>2</sub> O . . . . .	214      265		
	Всего    25 405    18 960		Всего . . . . . 42 237

Составляем материальный баланс первой продукционной башни:

	Приход	кг		Расход	кг
газ			газ		
SO <sub>2</sub> . . . . .		4 610	SO <sub>2</sub> . . . . .		2 770
O <sub>2</sub> . . . . .		1 920	O <sub>2</sub> . . . . .		1 661
N <sub>2</sub> . . . . .		20 000	N <sub>2</sub> . . . . .		20 000
H <sub>2</sub> O . . . . .		286	H <sub>2</sub> O . . . . .		214
нитроза . . . . .		39 600	NO . . . . .		760
вода . . . . .		1 328	вытекающая кислота . . . . .		42 237
	Всего . . . . .	67 744		Всего . . . . .	67 642

Невязка баланса:

$$\frac{67\,744 - 67\,642}{67\,744} \cdot 100 = 0,15\%$$

Пример II.78. Составить материальный баланс четвертой башни (первой абсорбционной), если в нее поступает 48 500 м<sup>3</sup>/ч газа следующего состава: N<sub>2</sub> — 81, O<sub>2</sub> — 6,5, NO — 6,25 и NO<sub>2</sub> — 6,25% (об.).

Башни орошают смесью кислот:

из второй башни	831 790 кг/ч с нитрозностью	12,19% HNO <sub>3</sub>
« пятой	« 13 580 «	« 3,39% HNO <sub>3</sub>
« шестой	« 186 650 «	« 1,1% HNO <sub>3</sub>

Содержание окислов азота в газе, уходящем из четвертой башни, равно 0,78%  $N_2O_3$ .

Количества отдельных компонентов газа:

	$m^3/ч$	кг/ч
$N_2$ . . . . .	$48\ 500 \cdot 0,81 = 39\ 285$	49 100
$O_2$ . . . . .	$48\ 500 \cdot 0,065 = 3\ 152$	4 550
$NO$ . . . . .	$48\ 500 \cdot 0,0625 = 3\ 031$	4 020
$NO_2$ . . . . .	$48\ 500 \cdot 0,0625 = 3\ 031$	6 125
<b>Всего . . . . .</b>	<b>48 500</b>	<b>63 835</b>

*Решение.* Принимаем, что окислы азота поглощаются в эквимолекулярном соотношении  $NO : NO_2$ . Тогда общее количество окислов азота, поглощенных в четвертой башне

$$\frac{48\ 500 (6,25 + 6,25 - 0,78)}{100} = 5690\ m^3/ч$$

или

$$NO\ 5690/2 = 2845\ m^3/ч\ \text{или}\ 3810\ \text{кг/ч}$$

$$NO_2\ 5690/2 = 2845\ \text{»}\ \text{или}\ 5840\ \text{»}$$

Количество нитрозы, орошающей башню:  $831\ 790 + 13\ 690 + 186\ 650 = 1\ 032\ 120\ \text{кг/ч}$

Нитрозность кислоты:

$$\frac{831\ 790 \cdot 0,1219 + 13\ 680 \cdot 0,0339 + 186\ 650 \cdot 0,011}{1\ 032\ 120} \cdot 100 =$$

$$= 10,05\ \% \text{ по } HNO_3 \text{ или } 6,06\ \% \text{ по } N_2O_3$$

Количество окислов азота, поступивших с орошающей кислотой в виде  $N_2O_3$ :

$$(1\ 032\ 120 \cdot 6,06)/100 = 62\ 600\ \text{кг/ч}$$

Из башни вытекает следующее количество нитрозы:  $1\ 032\ 120 + 3810 + 5840 = 1\ 041\ 770\ \text{кг/ч}$ .

Ее нитрозность равна:

$$\frac{62\ 600 + 3810 + 5840}{1\ 041\ 770} \cdot 100 = 6,83\ \% N_2O_3 \text{ или } 11,5\ \% HNO_3$$

Составляем материальный баланс четвертой башни:

Приход		кг/ч	Расход		кг/ч
нитроза	. . . . .	1 032 120	нитроза	. . . . .	1 041 770
газ			газ		
$N_2$	. . . . .	49 100	$N_2$	. . . . .	49 100
$O_2$	. . . . .	4 550	$O_2$	. . . . .	4 550
$NO$	. . . . .	4 020	$NO$	. . . . .	254,5
$NO_2$	. . . . .	6 165	$NO_2$	. . . . .	390
<b>Всего . . . . .</b>		<b>1 095 955</b>	<b>Всего . . . . .</b>		<b>1 096 064,5</b>

Невязка баланса:

$$\frac{1\ 096\ 064,5 - 1\ 095\ 955}{1\ 096\ 064,5} \cdot 100 = 0,01\%$$

Имея материальные балансы, составляют тепловые балансы каждой башни, позволяющие произвести расчет холодильников.

Приход теплоты (в кДж/ч) в каждую башню складывается из теплот: вносимых газом —  $Q_g$ ; реакций в башне —  $Q_p$ ; разбавления кислот —  $Q_{разб}$ ; конденсации водяных паров —  $Q_k$ ; вносимых орошающей кислотой —  $Q_o$ . Окончательно:

$$Q_{прих} = Q_g + Q_p + Q_{разб} + Q_k + Q_o$$

Расход теплоты также есть сумма

$$Q_{расх} = Q'_g + Q'_o + Q'_n$$

где  $Q'_g$ ,  $Q'_o$  и  $Q'_n$  — теплоты, уносимые газом, кислотой и теплопотери, кДж/ч.

Примерный расчет теплового баланса первой производственной башни см. [1, с. 365].

## § 6. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Концентрирование серной кислоты происходит за счет выпаривания из нее воды в барабанных концентраторах. Теплоносителем в них служит горячий дымовой (топочный) газ, непосредственно соприкасающийся с кислотой. Иногда для этой цели применяют и выпарные аппараты с внешним обогревом.

Количество воды, которое необходимо удалить при концентрировании серной кислоты, определяется выражением

$$G = \frac{100}{C_n} - \frac{100}{C_k} \quad (II.35)$$

$C_n$  и  $C_k$  — содержания  $H_2SO_4$  в исходной и конечной кислотах, % (масс.).

При упаривании серной кислоты теплота (в кДж/кг) расходуется

на компенсацию разности теплот выходящей и поступающей кислот —

$$Q_1 = C_k H_k - C_n H_n$$

[ $C_k$  и  $C_n$  — конечное и начальное количество кислоты, кг;  $H_k$  и  $H_n$  — конечная и начальная энтальпия кислот, кДж/кг];

на выделение воды из кислоты (теплота дегидратации) —

$$Q_2 = 1140 \left( \frac{100 - C_n}{150 - C_n} - \frac{100 - C_k}{150 - C_k} \right) \quad (II.36)$$

[ $C_n$  и  $C_k$  — кг]

на испарение удаляемой воды и перегрев полученного пара —

$$Q_3 = G_{H_2O} H$$

[ $G_{H_2O}$  — количество удаленной воды, кг;  $H$  — энтальпия перегретого пара при температуре отходящих газов, кДж/кг; температуру отходящих газов поддерживают в пределах 150—160 °С].

на испарение части серной кислоты  $Q_4 = 511,2 G_k$   
 [511,2 — теплота испарения  $H_2SO_4$ , кДж/кг;  $G_k$  — количество испаренной  $H_2SO_4$ , кг; количество испаренной серной кислоты может быть подсчитано по содержанию  $H_2SO_4$  в насыщенных парах при температуре упаривания; обычно это количество принимают равным 5% от входящей кислоты, считая на моногидрат];

за счет отвода с парами серной кислоты при температуре отходящих газов из концентратора —

$$Q_5 = 219,1 G_k$$

[219,1 — энтальпия 100%-ной  $H_2SO_4$ , кДж/кг];

за счет уноса брызгами серной кислоты при температуре отходящих газов —

$$Q_6 = A G_6$$

[ $A$  — энтальпия входящей в концентратор серной кислоты, кДж/кг;  $G_6$  — количество брызг, кг;  $G_6$  обычно принимают 5% от входящей кислоты];

за счет теплотерь в окружающее пространство, принимаемых равными 2—2,5% от общего расхода теплоты.

Расчет количества теплоты, которую необходимо подать в концентратор, ведут, исходя из температур топочных газов на входе и выходе.

Если принять  $t_{вх} = 850$  °С и  $t_{вых} = 150$  °С, то коэффициент использования теплоты газов равен:

$$K = \frac{850 - 150}{850} = 0,83$$

Отсюда следует, что в концентратор надо подать тепла:

$$Q_{\text{общ. расх}}/0,83$$

**Пример II.79.** Определить количество воды, которое необходимо удалить из системы для того, чтобы 69%-ную  $H_2SO_4$  упарить до концентрации 91%.

*Решение.* Ведем расчет на 1 т моногидрата.

Согласно выражению (II.35):

$$G = 1000 (100/69 - 100/91) = 351 \text{ кг}$$

В качестве источника тепла используют дымовые газы, получаемые при сжигании мазута, природного или попутного газа.

Средний состав, свойства и теплота сгорания мазута, природных и попутных газов приведены в [30, с. 663 и 665].

Количество полезной теплоты, полученной при сжигании любого топлива, можно определить по формуле

$$Q = Q_T \frac{100 - (q + q_0)}{100} + Q_{\text{возд}} \text{ кДж/кг или кДж/м}^3 \quad (\text{II.36})$$

Здесь  $Q_x$  — теплота сгорания топлива, кДж/кг или кДж/м<sup>3</sup>;  
 $q$  — потери теплоты из-за неполноты сгорания топлива (~1%);  
 $q_0$  — потери теплоты в окружающую среду (~3%);  
 $Q_{\text{возд}}$  — теплота, вносимая в топку воздухом, равная

$$Q_{\text{возд}} = \alpha V_{\text{возд}} C t$$

$C$  — теплоемкость воздуха при температуре  $t$  — его входа, кДж/(кг·К) или кДж/(м<sup>3</sup>·К);

$\alpha$  — коэффициент избытка воздуха.

Температуру продуктов сгорания находят интерполяцией значений их энтальпий при определенной температуре.

Расход воздуха для охлаждения топочных газов до рабочей температуры вычисляют по уравнению

$$L = \frac{A (H'_r - H''_r)}{H'_{\text{возд}} - H''_{\text{возд}}} \quad (11.37)$$

где  $A$  и  $L$  — соответствующее количество газов и воздуха, м<sup>3</sup>/кг (м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>);

$H'_r$  и  $H''_r$  — энтальпия газов при начальной и конечной температурах, кДж/м<sup>3</sup>;

$H'_{\text{возд}}$  и  $H''_{\text{возд}}$  — то же для воздуха, кДж/м<sup>3</sup>.

Теплоемкости и энтальпии газов могут быть взяты из таблиц [30, с. 18, 26, 72].

Наиболее распространенным источником теплоты для концентрирования серной кислоты является газообразное топливо.

Приведем зависимости для расчета количества и состава газов при использовании газообразного топлива.

Объем воздуха (в м<sup>3</sup>), необходимого для сжигания 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива, определяют по выражению

$$V_{\text{возд}} = 0,0476 \{0,5\text{CO} + 0,5\text{H}_2 + 1,5\text{H}_2\text{S} + \\ + \sum [(m + n/4) C_m H_n] - \text{O}_2\}$$

где  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $C_m H_n$  — содержания [в % (об.)] соответствующих компонентов в газовой смеси (индексы  $m$  и  $n$  обозначают число атомов  $\text{C}$  и  $\text{H}$  в углеводороде)

Объем продуктов сгорания (в м<sup>3</sup>) при сжигании 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива определяют по выражениям:

$$\text{азот } V_{\text{N}_2} = 0,79 V_{\text{возд}} + \frac{N_2}{100}$$

$$\text{трехатомные газы } V_{\text{RO}_2} = 0,01 (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \sum m C_m H_n)$$

водяные пары —

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 (\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 + \sum \frac{n}{2} C_m H_n + 0,124 d_r) + 0,0161 V_{\text{возд}}$$

[ $d_r$  — влагосодержание газообразного топлива, отнесенное к 1 м<sup>3</sup> сухого газа, г/м<sup>3</sup>].

**Пример II.80.** В топку концентратора подают газ Ставропольского месторождения; его состав [в % (об.)]: 98 CH<sub>4</sub>; 0,4 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 0,2 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 1,3 N<sub>2</sub> и 0,1 CO<sub>2</sub>.

Рассчитать объем воздуха, необходимый для сжигания 1 м<sup>3</sup> этого газа и объем продуктов сгорания при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 2$ .

*Решение.* Объем воздуха:

$$V_{\text{возд}} = 0,0476 \left[ \left( 1 + \frac{1}{4} \right) 98 + \left( 2 + \frac{6}{4} \right) \cdot 0,4 + \right. \\ \left. + \left( 3 + \frac{8}{4} \right) \cdot 0,2 \right] = 9,44 \text{ м}^3$$

Объем топочных газов, м<sup>3</sup>:

$$V_{\text{N}_2} = 0,79 \cdot 9,44 + \frac{1,3}{100} = 7,58$$

$$V_{\text{RO}_2} = 0,01 (0,1 + 98 + 2 \cdot 0,4 + 3 \cdot 0,2) = 0,955$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 (2 \cdot 98 + 3 \cdot 0,4 + 4 \cdot 0,2 + 0,124 \cdot 10,1) + 0,0161 \times \\ \times 9,44 = 2,14$$

[10,1 — влагосодержание газообразного топлива, отнесенное к 1 м<sup>3</sup> сухого газа, г/м<sup>3</sup>].

Количество и состав топочных газов на 1 м<sup>3</sup> исходного газа при избытке воздуха  $\alpha = 2$ :

	м <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,995
N <sub>2</sub> . . . . . 7,58 + 9,44 · 0,79 =	15,14
O <sub>2</sub> . . . . . 9,44 · 0,21 =	1,88
H <sub>2</sub> O . . . . . 2,14 + 9,44 · 0,0161 =	2,29
Всего . . . . .	20,305

**Пример II.81.** По данным предыдущего примера и при условии, что теплота сгорания Ставропольского газа 35 615 кДж/м<sup>3</sup>, рассчитать состав газа, поступающего в концентратор.

Условия работы концентратора: рабочая температура газа 850 °С. Температура воздуха, поступающего в топку 20 °С.

*Решение.* Полезное выделение теплоты при сжигании 1 м<sup>3</sup> газа [см. выражение (II.36)]:

$$Q = 35\,615 \frac{100 - (1 + 3)}{100} + 500 = 34\,700 \text{ кДж}$$

[500 =  $Q_{\text{возд}} = 2 \cdot 9,44 \cdot 1,320 \cdot 20$ ; 1,320 — теплоемкость воздуха при 20 °С, кДж/(м<sup>3</sup> · К)].



Для определения температуры продуктов сгорания рассчитываем энтальпии газов для 1100 и 1200 °С

При 1100 °С

$$\sum H = 0,995 \cdot 2455 + 7,58 \cdot 1534 + 2,29 \cdot 1927 + 9,44 \cdot 1567 = 32\,400 \text{ кДж/м}^3$$

где 2455, 1534, 1927 и 1567 — энтальпии  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и воздуха при 1100 °С, кДж/м<sup>3</sup> [30, с. 16].

При 1200 °С суммарная энтальпия топочных газов равна 36 444 кДж/м<sup>3</sup>. Интерполяцией находим, что температура топочных газов 1144 °С.

Расход воздуха при  $t = 20^\circ$  для охлаждения топочных газов до 850 °С [см. формулу (II.37)].

$$L = \frac{34\,700 - 25\,300}{1185 - 26,4} = 8,2 \text{ м}^3$$

где 25 300 и 1185 — энтальпии топочных газов и воздуха при 850 °С, кДж/м<sup>3</sup>;

26,4 — энтальпия воздуха при 20 °С, кДж/м<sup>3</sup>.

Количество и состав топочных газов, поступающих в концентратор на 1 м<sup>3</sup> сжигаемого газа:

	м <sup>3</sup>
$\text{CO}_2$ . . . . .	0,995
$\text{N}_2$ . . . . . 15,14 + 8,2·0,79 =	21,64
$\text{O}_2$ . . . . . 1,88 + 8,2·0,21 =	3,58
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 2,29 + 8,2·0,0161 =	2,41
В с е г о . . . . .	28,625

Полный расчет процесса концентрирования см. в [30, с. 687].

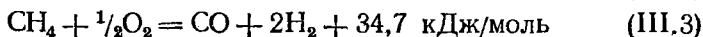
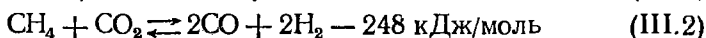
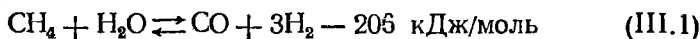
## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

Сырьем для получения аммиака служит смесь азота и водорода. Водород для этой смеси получают разными способами, из которых наиболее распространенными являются: конверсия природного газа (метана) и других углеводородных газов; комплексная переработка природного газа в ацетилен и синтез-газ; фракционное разделение горючих газов, в частности, коксового, методом глубокого охлаждения; газификация твердого и жидкого топлива с последующей конверсией окиси углерода; электрохимический способ получения водорода.

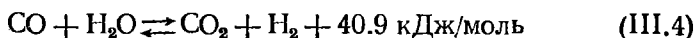
Наибольшее значение и распространение в азотной промышленности в настоящее время имеет конверсионный способ.

### § 1. КОНВЕРСИЯ МЕТАНА

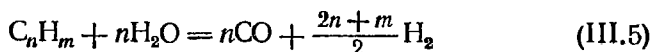
В зависимости от назначения конвертированного газа (синтез аммиака, спиртов и пр.) для неполного окисления метана используют водяной пар, двуокись углерода, кислород или их смеси. При этом протекают реакции:



Образующаяся окись углерода тоже конвертируется водяным паром:



Гомологи метана окисляются подобно. Так, если окислителем служит водяной пар, уравнение реакции в общем виде имеет вид



Анализ условий равновесия этих реакций показывает, что при  $\sim 700^\circ\text{C}$  равновесный состав конечного газа определяется в основном реакциями (III.1) и (III.4). Это следует из значений констант равновесия реакций (III.1)—(III.3) и (III.4) (табл. III.1).

Таблица III.1

Значение констант равновесия реакций конверсии метана

$t, ^\circ\text{C}$	(III.1) $K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}$	(III.2) $K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}$	(III.3) $K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$	(III.4) $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$
327	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$1,868 \cdot 10^{-3}$	$2,169 \cdot 10^{12}$	27,08
427	$2,687 \cdot 10^{-4}$	$2,978 \cdot 10^{-6}$	$1,028 \cdot 10^{12}$	9,017
527	$3,120 \cdot 10^{-2}$	$7,722 \cdot 10^{-3}$	$6,060 \cdot 10^{11}$	4,038
627	1,306	0,5929	$4,108 \cdot 10^{11}$	2,204
727	26,56	19,32	$3,056 \cdot 10^{11}$	1,374
827	$3,133 \cdot 10^2$	$3,316 \cdot 10^2$	$2,392 \cdot 10^{11}$	0,9444
927	$2,473 \cdot 10^3$	$3,548 \cdot 10^3$	$1,957 \cdot 10^{11}$	0,6966
1027	$1,428 \cdot 10^4$	$2,626 \cdot 10^4$	$1,652 \cdot 10^{11}$	0,5435
1127	$6,402 \cdot 10^4$	$1,452 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^{11}$	0,4406

В промышленных условиях конверсию метана проводят обычно под давлением  $(10-30) \cdot 10^5$  Па (10—30 атм). Это позволяет уменьшить объем аппаратуры и коммуникаций и сократить расход энергии на компримирование газа. Однако повышение давления вызывает смещение равновесия реакций (III.1)—(III.3) влево. Для компенсации отрицательного действия повышенного давления на реакции (III.1) и (III.2) повышают температуру.

При производстве газа для синтеза аммиака метан окисляют водяным паром и кислородом, а для синтеза метанола и высших спиртов — смесью водяного пара и двуокиси углерода или по реакции (III.3) кислородом. Обычно конверсию метана проводят при избытке водяного пара для смещения равновесия и предотвращения образования сажи.

Для увеличения скорости и понижения температуры процесса конверсию метана осуществляют на катализаторе. Широкое распространение получил никелевый катализатор, активированный окислами алюминия, хрома и др. В присутствии катализатора равновесие практически достигается уже при 500—800 °С при достаточно высоких объемных скоростях газа.

Для никелевого катализатора марки ГИАП-3, срок службы которого превышает 4 года, объемную скорость газа в одноступенчатом конвертере метана обычно устанавливают равной  $1100 \text{ ч}^{-1}$ , считая на сухой конвертированный газ.

При производстве газа для синтеза аммиака конверсию метана осуществляют двумя методами, различающимися способом подвода теплоты. В двухступенчатом методе большую часть метана (67—70%) окисляют водяным паром в трубчатой печи с под-

водом теплоты извне, а остальную конвертируют с кислородом воздуха. По одноступенчатому методу конверсию метана проводят сразу смесью водяного пара и кислорода.

**Пример III.1.** Определить равновесный состав конвертированного газа (предназначенного для синтеза аммиака), получаемого при конверсии метана смесью водяного пара и воздуха, обогащенного кислородом [40%  $O_2$  и 60% (об.)  $N_2$ ]. Соотношение между объемами компонентов  $CH_4:H_2O:O_2:N_2$  в исходной газовой смеси принять равным 1:1,0,6:0,9. Температура конверсии 1100 К, общее давление  $1 \cdot 10^5$  Па (1 атм).

*Решение.* Сопоставление значений констант равновесия реакций (III.1), (III.3) и (III.4) при заданной температуре конверсии показывает, что равновесная концентрация кислорода весьма невелика. Поэтому можно принять, что равновесный состав конвертированного газа определяется реакциями (III.1) и (III.4). В соответствии с данными табл. III.1 константы равновесия этих реакций при 1100 К равны:

$$K_p = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} = 313; \quad K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = 0,944$$

Обозначим степень конверсии окиси углерода через  $\alpha$  и метана  $\beta$  (в долях единицы). Конечный состав газовой смеси (при конверсии 1 кмоль исходного газа) и парциальные давления ее компонентов приведены ниже:

	кмоль	парциальное давление
$CH_4$ . . . . .	$1 - \beta$	$\frac{1 - \beta}{2\beta + 2,9}$
$H_2O$ . . . . .	$1 - \beta - \alpha + 2 \cdot 0,6$	$\frac{1 - \beta - \alpha + 1,2}{2\beta + 2,9}$
$CO$ . . . . .	$\beta - \alpha$	$\frac{\beta - \alpha}{2\beta + 2,9}$
$CO_2$ . . . . .	$\alpha$	$\frac{\alpha}{2\beta + 2,9}$
$H_2$ . . . . .	$3\beta + \alpha - 2 \cdot 0,6$	$\frac{3\beta + \alpha - 1,2}{2\beta + 2,9}$
$N_2$ . . . . .	0,9	$\frac{0,9}{2\beta + 2,9}$
<hr/>		
Всего	$2\beta + 2,9$	1

Подставляя значения парциальных давлений компонентов газовой смеси после конверсии в выражения констант равновесия

реакций (III.1) и (III.4), получим следующие два уравнения с двумя неизвестными

$$\frac{\beta - \alpha (3\beta + \alpha - 1,2)^2}{(2,9 + 2,9)^2 (1 - \beta) (1 - \beta - \alpha + 1,2)} = 313$$

$$\frac{\alpha (3\beta + \alpha - 1,2)}{(\beta - \alpha) (1 - \beta - \alpha + 1,2)} = 0,944$$

решение которых дает:  $\beta = 0,993$  и  $\alpha = 0,323$ .

Далее, зная  $\alpha$  и  $\beta$ , определяем состав сухого конвертированного газа:

	кмоль	% (об.)
CH <sub>4</sub> . . . . .	1 - 0,993 = 0,007	0,11
CO . . . . .	0,993 - 0,323 = 0,670	10,46
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,323	5,05
H <sub>2</sub> . . . . .	3 · 0,993 + 0,323 + 1,2 = 4,502	70,32
N <sub>2</sub> . . . . .	0,9	14,06
Всего . . . . .	6,402	100

Количество H<sub>2</sub>O в конвертированном газе:  
 $1 - 0,993 - 0,323 + 1,2 = 0,884$  кмоль.

В полученном газе

$$\frac{CO + H_2}{N_2} = \frac{17,66 + 52,5}{22,5} = 3,12$$

что удовлетворяет требованию к составу конвертированного газа для синтеза аммиака.

Отношение пар/газ в конвертированном газе:  $0,91/3,988 = 0,228$

**Пример III.2.** Найти равновесный состав газа, образующегося при конверсии метана, используемый для синтеза метанола. Метан окисляют водяным паром, двуокисью углерода и кислородом. Соотношение между объемами компонентов CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> в исходной газовой смеси принять равным 1:0,7:0,3:0,6. Температура конверсии 1200 К, давление в конверторе  $1 \cdot 10^5$  Па (1 атм).

*Решение* Состав газа после конверсии находим так же, как в предыдущем примере, исходя из выражений и значений констант равновесия (табл. III.1) реакций окисления метана водяным паром и конверсии углерода:

$$K_p = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} = 2470; \quad K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = 0,697$$

Обозначим степени конверсии окиси углерода через  $\alpha$  и метана  $\beta$  и запишем состав конвертированного газа и парциальные давления его компонентов:

	кмоль	парциальное давление
$\text{CH}_4$ . . .	$1 - \beta$	$\frac{1 - \beta}{2 + 2\beta}$
$\text{CO}$ . . .	$\beta - \alpha$	$\frac{\beta - \alpha}{2 + 2\beta}$
$\text{CO}_2$ . . .	$0,3 + \alpha$	$\frac{0,3 + \alpha}{2 + 2\beta}$
$\text{H}_2$ . . .	$3\beta + \alpha - 2 \cdot 0,6$	$\frac{3\beta + \alpha - 2 \cdot 0,6}{2 + 2\beta}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	$0,7 - \alpha - \beta + 2 \cdot 0,6$	$\frac{0,7 - \alpha - \beta + 2 \cdot 0,6}{2 + 2\beta}$
Всего	$2 + 2\beta$	1

Подставляя значения парциальных давлений компонентов конвертированного газа в выражения констант равновесия, получаем:

$$\frac{(\beta - \alpha)(3\beta + \alpha - 2 \cdot 0,6)^3}{(2 + 2\beta)^2(1 - \beta)(0,7 - \alpha - \beta + 2 \cdot 0,6)} = 2470$$

$$\frac{(0,3 + \alpha)(3\beta + \alpha - 2 \cdot 0,6)}{(\beta - \alpha)(0,7 - \alpha - \beta + 2 \cdot 0,6)} = 0,697$$

Решая эти уравнения относительно  $\beta$  и  $\alpha$ , находим:  $\beta = 0,9998$ ,  $\alpha = 0,0254$ .

Состав сухого конвертированного газа:

	кмоль	% (об.)
$\text{CH}_4$ . . . . .	$1 - 0,9998 = 0,0002$	0,0065
$\text{CO}$ . . . . .	$0,9998 - 0,0254 = 0,9744$	31,18
$\text{CO}_2$ . . . . .	$0,3 + 0,0254 = 0,3254$	10,4135
$\text{H}_2$ . . . . .	$3 \cdot 0,9998 + 0,0254 - 2 \cdot 0,6 = 1,8258$	58,40
Всего . . . . .	3,1258	100

Количество  $\text{H}_2\text{O}$  в конвертированном газе:  
 $0,7 - 0,0254 - 0,9998 + 2 \cdot 0,6 = 0,9$  кмоль.

**Пример III.3.** Составить материальный и тепловой балансы трубчатой печи для конверсии природного газа  
 Состав природного газа, % (об.):

$\text{CH}_4$  . . . 97,8;     $\text{C}_2\text{H}_6$  . . . 0,5;     $\text{C}_3\text{H}_8$  . . . 0,2;

$\text{C}_4\text{H}_{10}$  . . . 0,1;     $\text{N}_2$  . . . . . 1,4

Отношение объемов пар/газ в исходной смеси 2,5. Принять: степень конверсии газа по углероду 67%; гомологи метана разлагаются нацело; соотношение между CO и CO<sub>2</sub> в конвертированном газе соответствует равновесию реакции (III.4) при температуре газа у выхода из печи; температура паро-газовой смеси на входе в печь 380 °С, на выходе из нее 700 °С; температуре дымовых газов на выходе 800 °С. Теплотери в окружающую среду принять равными 4% от прихода теплоты. Давление в конверторе 1·10<sup>5</sup> Па (1 атм).

Расчет ведем на 100 м<sup>3</sup> природного газа (при нормальных условиях).

*Решение.* Обозначим содержания, в м<sup>3</sup> компонентов в конвертированном газе

$$\text{CO}_2 \dots a, \text{CO} \dots b, \text{H}_2 \dots c$$

водяного пара, вступившего в реакцию с углеводородами и CO через  $d$ .

Количество углеводородов в пересчете на CH<sub>4</sub> в конечном газе:

$$\frac{(97,8 + 0,5 \cdot 2 + 0,2 \cdot 3 + 0,1 \cdot 4)(100 - 67)}{100} = 32,9 \text{ м}^3$$

Составим балансовые уравнения по содержанию каждого элемента в исходном и конвертированном газах, в м<sup>3</sup>:

$$\text{по углероду } 97,8 + 0,5 \cdot 2 + 0,2 \cdot 3 + 0,1 \cdot 4 =$$

$$= a + b + 32,9; \quad a = 66,9 - b \quad (1)$$

по кислороду (с учетом, что в исходной паро-газовой смеси содержится 100·2,5 = 250 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) —

$$250 \cdot 0,5 = a + 0,5b + 0,5(250 - d)$$

$$a + 0,5b - 0,5d = 0 \quad (2)$$

по водороду —

$$97,8 \cdot 2 + 0,5 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,1 \cdot 5 + 250 = c + 2 \cdot 32,9 + (250 - d)$$

$$c = d + 132,6 \quad (3)$$

Соотношение CO и CO<sub>2</sub> в конечном газе по условию определяется равновесием реакции конверсии окиси углерода водяным паром (так как при 700 °С равновесие этой реакции достигается весьма быстро). В соответствии с этим:

$$K_4 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{ac}{b(250 - d)} = 1,54 \quad (4)$$

Подставляя значение  $a$  из уравнения (1) в (2), получаем:

$$b = 133,8 - d \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (1) значение  $b$  из (5), находим

$$a = d - 66,9 \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (4) значения  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , выраженные через  $d$ , получаем:

$$\frac{(d - 66,9)(d + 132,6)}{(133,8 - d)(250 - d)} = 1,54 \quad (7)$$

Решая это уравнение, находим  $d = 100 \text{ м}^3$ .

Зная  $d$ , находим  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , в  $\text{м}^3$ :

$$a = 100 - 66,9 = 33,1; \quad b = 133,8 - 100 = 33,8;$$

$$c = 100 + 132,6 = 232,6$$

Количество водяного пара, вступившего в реакцию,  $\text{м}^3$ :

с углеводородами . . . . .  $100 - 33,1 = 66,9$

с окисью углерода . . . . .  $33,1$

Осталось в газе водяного пара:  $250 - 100 = 150 \text{ м}^3$ .

Ниже приведен состав газа после конверсии:

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	$\text{м}^3$	% (об.)	$\text{м}^3$	% (об.)
$\text{CH}_4$ . . . . .	32,9	6,8	32,9	9,9
$\text{H}_2$ . . . . .	232,6	48,07	232,6	69,6
$\text{CO}$ . . . . .	33,8	7,0	33,8	10,15
$\text{CO}_2$ . . . . .	33,1	6,84	33,1	9,93
$\text{N}_2$ . . . . .	1,4	0,29	1,4	0,42
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	150,0	31,00	—	—
<b>Всего . . . . .</b>	<b>438,8</b>	<b>100,00</b>	<b>333,8</b>	<b>100,00</b>

Отношение пар/газ  $n = 150/333,8 = 0,45$

Составляем материальный баланс трубчатой печи:

Приход	кг	$\text{м}^3$	% (об.)
природный газ			
$\text{CH}_4$ . . . . .	$\frac{97,8}{22,4} \cdot 16 = 70,0$	97,8	97,8
$\text{C}_2\text{H}_6$ . . . . .	$\frac{0,5}{22,4} \cdot 30 = 0,67$	0,5	0,5
$\text{C}_3\text{H}_8$ . . . . .	$\frac{0,2}{22,4} \cdot 44 = 0,39$	0,2	0,2
$\text{N}_2$ . . . . .	$\frac{1,4}{22,4} \cdot 28 = 1,75$	1,4	1,4
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ . . . . .	$\frac{0,1}{22,4} \cdot 58 = 0,26$	0,1	0,1
<b>Всего сухого газа</b>	<b>73,0</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
водяной пар . . . . .	$\frac{250}{22,4} \cdot 18 = 201$	250	
<b>Итого . . . . .</b>	<b>274,0</b>	<b>350</b>	



Расход		кг	м <sup>3</sup>	% (об.)
сухой газ	из печи			
CH <sub>4</sub>	· . . . . .	$\frac{32,9}{22,4} \cdot 16 = 23,5$	32,9	6,8
H <sub>2</sub>	· . . . . .	$\frac{232,6}{22,4} \cdot 2 = 20,8$	232,6	48,07
CO	· . . . . .	$\frac{33,8}{22,4} \cdot 28 = 42,4$	33,8	7,0
CO <sub>2</sub>	· . . . . .	$\frac{33,1}{22,4} \cdot 44 = 65,05$	33,1	6,84
N <sub>2</sub>	· . . . . .	1,75	1,4	0,29
Всего сухого газа		153,5	333,8	
водяной пар	· . . . . .	$\frac{150}{22,4} \cdot 18 = 120,5$	150	31
Итого . . .		274,0	483,8	100

Составим тепловой баланс трубчатой печи.

### Приход теплоты

Средние теплоемкости при 380 °С: сухого газа 1,965 и водяного пара 1,555 кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Теплота, поступающая с паро-газовой смесью:

$$Q_1 = 100 \cdot 1,965 \cdot 380 + 250 \cdot 1,555 \cdot 380 = 223\,000 \text{ кДж}$$

Теплоту сгорания 1 м<sup>3</sup> природного газа определяем, исходя из теплотворной способности компонентов и состава газа.

Теплоты сгорания углеводородов при 18 °С и 1·10<sup>5</sup> Па (1 атм), кДж/кмоль:

CH <sub>4</sub>	· . . . . .	889 500	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	· . . . . .	2 297 800
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	· . . . . .	1 558 000	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	· . . . . .	2 870 000

Теплота сгорания 1 м<sup>3</sup> природного газа:

$$q = 889\,500 \frac{0,978}{22,4} + 1\,558\,000 \frac{0,005}{22,4} + 22\,978\,000 \frac{0,002}{22,4} + 2\,870\,000 \frac{0,001}{22,4} = 39\,540 \text{ кДж}$$

Теплота сгорания  $x$  м<sup>3</sup> природного газа, расходуемого на обогрев трубчатой печи:

$$Q_2 = 39\,540x \text{ кДж}$$

Теплота, вносимая сжигаемым газом при 18 °С:

$$Q_3 = x \cdot 2,08 \cdot 18 = 37,4x \approx 37x \text{ кДж}$$

Общий приход теплоты (кроме теплоты, вносимой в печь воздухом, количество которого будет рассчитано ниже) составит:

$$Q_{\text{прих}} = 223\,000 + 39\,540x + 37x = 223\,000 + 39\,577x \text{ кДж}$$

## Расход теплоты

Теплота расходуется на проведение эндотермического процесса конверсии. Одновременно с конверсией  $\text{CH}_4$  и других углеводородов идет окисление  $\text{CO}$  водяным паром с выделением теплоты. Суммарный тепловой эффект протекающих при конверсии реакций определяем в соответствии с законом Гесса, по которому

$$Q = \sum \Delta H_{\text{к}} - \sum \Delta H_{\text{н}}$$

где  $\sum \Delta H_{\text{н}}$  и  $\sum \Delta H_{\text{к}}$  — суммы энтальпий образования соединений в исходной и конечной смесях, кДж.

Энтальпии образования соединений принимаем следующими:

	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
$\Delta H$ , кДж/м <sup>3</sup>	17 600	4 930	10 800	3 300	3 680	4 520	5 480

$$Q = 3300 \cdot 32,9 + 4930 \cdot 33,8 + 17\,600 \cdot 33,1 + 10\,800 \cdot 150 - 97,8 \times \\ \times 3300 - 3680 \cdot 0,5 - 4520 \cdot 0,2 - 5480 \cdot 0,1 - 10\,800 \times \\ \times 250 = -535\,000 \text{ кДж}$$

Теплота влажного конвертированного газа при 700 °С

$$483,8 \cdot 1,55 \cdot 700 = 524\,000 \text{ кДж}$$

Для определения расхода теплоты с дымовыми газами найдем количество их, образующееся при сжигании 1 м<sup>3</sup> природного газа до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , при коэффициенте избытка воздуха 1,25.

Необходимое количество кислорода для сжигания 1 м<sup>3</sup> газа:

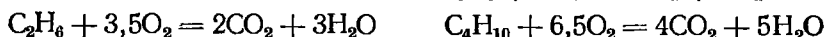
$$1,25 (0,978 \cdot 2 + 0,005 \cdot 3,5 + 0,002 \cdot 5 + 0,001 \cdot 6,5) = 2,49 \text{ м}^3$$

Так как содержание кислорода в воздухе 21% (об.), воздуха необходимо:  $(2,49 \cdot 100)/21 = 11,8 \text{ м}^3$ .

Содержание азота в нем:  $11,8 - 2,49 = 9,31 \text{ м}^3$ .

Количество водяного пара, поступающее с воздухом при 18 °С и влажности воздуха 0,016 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>:  $11,8 \cdot 0,016 = 0,19 \text{ м}^3$ .

Определяя состав дымовых газов в соответствии с реакциями



находим, что при сгорании 1 м<sup>3</sup> газа образуется, м<sup>3</sup>:

$$\begin{array}{l} \text{CO}_2 \quad 0,978 \cdot 1 + 0,005 \cdot 2 + 0,002 \cdot 3 + 0,001 \cdot 4 = 0,998 \\ \text{H}_2\text{O} \quad 0,978 \cdot 2 + 0,005 \cdot 3 + 0,002 \cdot 4 + 0,001 \cdot 5 = 1,984 \end{array}$$

Остается кислорода:  $2,49 - 2,49/1,25 = 0,5 \text{ м}^3$ .

Газ содержит водяных паров (с учетом влажности воздуха):  $1,984 + 0,19 = 2,174 \text{ м}^3$ .

Состав дымового газа, получаемого при сжигании 1 м<sup>3</sup> природного газа:

	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	всего
м <sup>3</sup> . . . . .	0,998	0,5	9,31	2,174	12,982 ≈ 13
% (об.) . . .	7,7	3,9	71,7	16,7	100

Средняя теплоемкость дымового газа такого состава при 800 °С, отнесенная к 1 м<sup>3</sup>, равна 1,48 кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Расход теплоты с дымовым газом составит:

$$Q' = 13x \cdot 1,48 \cdot 800 = 15\,450x.$$

Приход теплоты с поступающим в печь воздухом (при 18 °С):

$$Q_4 = (11,8 \cdot 0,983 + 0,19 \cdot 1,79) \cdot 18x = 218x$$

Уравнение теплового баланса трубчатой печи с учетом теплопотерь в окружающую среду (принимая их равными 4% от прихода) имеет вид:

$$0,96(22\,300 + 39\,577x + 218x) = 536\,000 + 523\,000 + 155\,000x$$

Откуда:

$$x = 37,3 \text{ м}^3$$

В соответствии с этим находим, в кДж:

$$Q_2 = 39\,540 \cdot 37,3 = 1\,473\,000; \quad Q_3 = 37,4 \cdot 37,4 = 1390;$$

$$Q_4 = 218 \cdot 37,3 = 8120; \quad Q' = 15\,500 \cdot 37,3 = 578\,000$$

Расход влажного воздуха, подаваемого в топку, составляет:  $(11,8 + 0,19) \cdot 37,3 = 447 \text{ м}^3$ .

Количество дымового газа:  $13x = 13 \cdot 37,3 = 485 \text{ м}^3$ .

Составляем тепловой баланс трубчатой печи:

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
теплота паро-газовой смеси . . .	223 000	13,14	теплота, затрачиваемая на реакции конверсии	536 000	31,4
теплота от сгорания природного газа . . . . .	1 473 000	86,3	теплота конвертированного газа . . . . .	524 000	30,7
теплота, вносимая сжигаемым газом . . . . .	1 390	0,08	теплота дымовых газов . . . . .	578 000	33,9
теплота, вносимая воздухом . . .	8 120	0,48	теплопотери . . .	$1\,705\,510 \times 0,04 = 67\,510$	4,0
<b>Всего</b>	<b>1 705 510</b>	<b>100,00</b>		<b>1 705 510</b>	<b>100,00</b>

**Пример III.4.** Составить материальный и тепловой балансы конвертора второй ступени и определить необходимый объем катализатора для конверсии 100 м<sup>3</sup> сухого газа. В качестве окислителей используется водяной пар и кислород воздуха. Отношение (CO + H<sub>2</sub>):N<sub>2</sub> в конвертированном газе должно быть 3,2. Состав газа, поступающего на конверсию из трубчатой печи, принять по данным предыдущего примера.

Температура газа после трубчатой печи 690 °С; воздуха, поступающего на окисление, 18 °С; газа на выходе из конвертора 850.

Содержание метана в сухом конвертированном газе 0,3% (об.). Соотношение между объемами CO и CO<sub>2</sub> в конвертированном газе принять равным равновесному по реакции (III.4) при 850 °С. Объемная скорость в конверторе 1100 ч<sup>-1</sup>; коэффициент запаса при определении объема катализатора принять равным 1,2.

Расчет проводим на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, поступающего с первой ступени конверсии, т. е. из трубчатой печи. Для определения расхода воздуха и водяного пара на окисление, а также состава конечного газа, составляем материальный баланс конвертора.

*Решение.* Обозначим объемы газов, в м<sup>3</sup>:  $V$  — объем сухого газа, выходящего из конвертора второй ступени; в нем содержится CO<sub>2</sub> —  $a$ , CO —  $b$ , H<sub>2</sub> —  $c$ ;  $d$  — объем прореагировавшего водяного пара за вычетом образовавшегося за счет сгорания водорода;  $y$  — расход воздуха на окисление.

Используя данные материального баланса трубчатой печи, находим содержание компонентов в 100 м<sup>3</sup> сухого газа, поступающего в конвертор второй ступени:

	м <sup>3</sup>		м <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	$\frac{32,9}{333,8} \cdot 100 = 9,86$	CO <sub>2</sub>	$\frac{33,1}{333,8} \cdot 100 = 9,92$
H <sub>2</sub>	$\frac{232,6}{333,8} \cdot 100 = 69,65$	N <sub>2</sub>	$\frac{1,4}{333,8} \cdot 100 = 0,42$
CO	$\frac{33,8}{333,8} \cdot 100 = 10,15$		

На 100 м<sup>3</sup> сухого газа поступает водяного пара:  $(150/333,8) \times 100 = 45$  м<sup>3</sup>.

Составим балансовое уравнение по содержанию каждого элемента в газе, поступающем и выходящем из конвертора второй ступени (в м<sup>3</sup>). Учтем при этом, что в газе, выходящем из конвертора, содержится 0,003  $V$  м<sup>3</sup> метана и 0,79  $y$  м<sup>3</sup> азота.

Баланс:

$$\begin{aligned} \text{по углероду} \quad 9,86 + 10,15 + 9,92 &= a + b + 0,003V \\ 29,93 &= a + b + 0,003V \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{по водороду} \quad 2 \cdot 9,86 + 69,65 + 45 &= c + (45 - d) + \\ + 0,003V & \\ 89,32 &= c + 0,006V - d \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{по кислороду} \quad 0,5 \cdot 10,15 + 9,92 + 45 \cdot 0,5 - 0,21y &= \\ = a + 0,5b + 0,5(45 - d) & \\ 15 + 0,21y &= a + 0,5b - 0,5d \end{aligned} \quad (3)$$

сухого конвертированного газа:

$$V = a + b + c + 0,003V + 0,42 + 0,79y \quad (4)$$

В соответствии с заданием можем написать:

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + c}{0,42 + 0,79y} = 3,2$$

$$b = 1,344 + 25,3y - c \quad (5)$$

Поскольку соотношение между CO и CO<sub>2</sub> в конвертированном газе определяется равновесием реакции конверсии CO водяным паром при 850 °C и 1·10<sup>5</sup> Па (1 атм), когда K<sub>p</sub> = 0,87, то:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{ac}{b(45-d)} = 0,87 \quad (6)$$

Вычитая уравнение (4) из уравнения (1), получаем:

$$V = c + 30,4 + 0,79y \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (1) значения V из (7) и b из (5), находим:

$$a = 28,55 - 2,53y + 0,997c \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (2) значения V из уравнения (7), получаем:

$$d = 1,006c + 0,0047y - 89,22 \quad (9)$$

Подставляя значения a, b и d из уравнений (8), (5) и (9) в уравнение (3), находим:

$$y = 39,5 - 0,004c \quad (10)$$

Подставляя в уравнения (5), (8) и (9) значение y из (10), находим:

$$a = 1,007c - 71,45; \quad b = 101,34 - 1,01c; \quad d = 1,006c - 89,03$$

Подставляя найденные a, b и d в уравнение (6) и решая его относительно c, получаем:

$$\frac{(1,007c - 71,45)c}{(101,34 - 1,01c)(45 - 1,006c + 89,03)} = 0,87$$

$$c = 82 \text{ м}^3.$$

Зная c, находим, в м<sup>3</sup>:

$$a = 11,1; \quad b = 18,5; \quad d = 6,5; \quad y = 39,2$$

$$V = 143,45; \quad 0,003V = 0,43$$

Состав сухого конвертированного газа:

	м <sup>3</sup>	% (об.)	кг
CH <sub>4</sub> . . .	0,43	0,3	$0,43 \frac{16}{22,4} = 0,310$
H <sub>2</sub> . . . .	82	57,1	$82 \frac{2}{22,4} = 7,3$

CO <sub>2</sub> . . .	11,1	7,8	11,1	$\frac{44}{22,4} = 21,6$
CO . . .	18,5	12,9	18,5	$\frac{28}{22,4} = 23$
N <sub>2</sub> . . .	$0,42 + 39,2 \cdot 0,79 = 31,42$	21,9	31,42	$\frac{28}{22,4} = 39$
<hr/>				
Всего . . .	143,45	100,0		91,21

Количество водяного пара в конвертированном газе составляет:

$$45 + 6,5 = 51,5 \text{ м}^3 \text{ или } \frac{51,5}{22,4} \cdot 18 = 41,42 \text{ кг}$$

Отношение пар/газ равно:  $51,5/143,5 = 0,36$

Отношение:

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{12,9 + 57,1}{21,9} = 3,2$$

Составляем материальный баланс конвертора второй ступени:

Приход	кг	м <sup>3</sup>	Расход	кг	м <sup>3</sup>
газ из трубчатой печи - конвер- тора первой ступени			конвертированный газ		
CH <sub>4</sub> . . . . .	7,1	9,86	CH <sub>4</sub> . . . . .	0,31	0,43
CO . . . . .	12,7	10,15	CO . . . . .	23,0	18,5
CO <sub>2</sub> . . . . .	19,5	9,92	CO <sub>2</sub> . . . . .	21,6	11,1
H <sub>2</sub> . . . . .	6,2	69,65	H <sub>2</sub> . . . . .	7,3	82,0
N <sub>2</sub> . . . . .	0,53	0,42	N <sub>2</sub> . . . . .	39,0	31,42
H <sub>2</sub> O . . . . .	36,2	45	H <sub>2</sub> O . . . . .	41,42	51,5
воздух					
O <sub>2</sub> . . . . .	11,7	8,2			
N <sub>2</sub> . . . . .	38,7	31,0			
<hr/>			<hr/>		
Всего	132,63	184,2	Всего.	132,63	194,95

Составим тепловой баланс конвертора.

Приход теплоты

Теплота паро-газовой смеси, входящей в конвертор:

$$(100 + 45) \cdot 1,55 \cdot 690 = 152\,500 \text{ кДж}$$

[1,55 — средняя теплоемкость влажного газа при 690 °С, кДж/(м<sup>3</sup> · К)].

Теплоту Q, выделяющуюся при конверсии, определяем по закону Гесса. Энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакций принимаем следующими:

$$\Delta H, \text{ кДж/м}^3 \dots \begin{matrix} \text{CO}_2 & \text{CO} & \text{H}_2\text{O} & \text{CH}_4 \\ 17\,550 & 4\,940 & 10\,800 & 3\,300 \end{matrix}$$

$$Q = 0,43 \cdot 3300 + 18,5 \cdot 4940 + 11,1 \cdot 17\,550 + 51,5 \cdot 10\,800 - 9,86 \times \\ \times 2880 - 10,15 \cdot 4940 - 9,92 \cdot 17\,550 - 45 \cdot 10\,800 = 122\,500 \text{ кДж}$$

Теплота, вносимая воздухом.  $39,2 \cdot 1,296 \cdot 18 = 920 \text{ кДж}$ .

## Расход теплоты

Теплота, уносимая паро-газовой смесью из конвертора:

$$194,95 \cdot 1,55 \cdot 850 = 255\,100 \text{ кДж}$$

[1,55 кДж/(м<sup>3</sup>·К) — средняя теплоемкость влажного газа при 850 °С)].

Уравнение теплового баланса:

$$152\,500 + 122\,500 + 920 = 259\,100 + Q_{\text{пот}}$$

[ $Q_{\text{пот}}$  — теплопотери].

Откуда:

$$Q_{\text{пот}} = 20\,820 \text{ кДж}$$

Составляем тепловой баланс конвертора второй ступени:

Приход	кДж	%	Г асход	кДж	%
теплота, вносимая паро-газовой смесью . . . . .	152 500	55,4	теплота конвертированного газа . . . . .	255 100	92,5
теплота от конверсии . . . . .	122 500	44,27	теплопотери . . . . .	20 820	7,5
теплота, вносимая воздухом . . . . .	920	0,33			
<b>Всего . . . . .</b>	<b>275 920</b>	<b>100,0</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>275 920</b>	<b>100,0</b>

Необходимый объем катализатора  $V_k$  в конверторе метана второй ступени на 1000 м<sup>3</sup> сухого газа, выходящего из конвертора, находим, исходя из заданной объемной скорости  $W = 1100 \text{ ч}^{-1}$ :

$$V_k = z \frac{V}{W} = 1,2 \frac{1000}{1100} = 1,09 \text{ м}^3$$

[ $V$  — объем сухого конвертированного газа, м<sup>3</sup>/ч;  $z = 1,2$  — коэффициент запаса].

**Пример III.5.** Составить материальный и тепловой балансы паро-кислородной конверсии природного газа. Состав исходного газа, % (об.):

$$\text{CH}_4 \dots 98; \quad \text{C}_2\text{H}_6 \dots 0,04; \quad \text{C}_3\text{H}_8 \dots 0,03$$

$$\text{C}_4\text{H}_{10} \dots 0,15; \quad \text{N}_2 \dots 1,42$$

Степень конверсии углеводородов в пересчете на метан 95%. На входе в конвертор отношение пар/газ равно 1,1. Состав технического кислорода 95% O<sub>2</sub> и 5% (об.) N<sub>2</sub> + Ar; температура паро-газовой смеси на входе в конвертор 550 °С, на выходе 750 °С. Температура кислорода 50 °С. При определении состава конвертированного газа принять, что соотношение между СО и СО<sub>2</sub> в нем соответствует равновесию реакции конверсии СО водяным паром.

Расчет проводим на 100 м<sup>3</sup> исходного сухого газа.

*Решение.* Обозначим содержание (в м<sup>3</sup>) компонентов в конвертированном газе: CO<sub>2</sub> —  $a$ , CO —  $b$ , H<sub>2</sub> —  $c$ , объем прореагировавшего водяного пара за вычетом образовавшегося за счет сгорания водорода —  $d$ ;  $x$  — расход технического кислорода.

Составим балансовые уравнения по содержанию каждого элемента в исходном и конвертированном газах.

Баланс по углероду, м<sup>3</sup>:

содержание углеводородов в исходном газе в пересчете на метан —

$$98 + 2 \cdot 0,4 + 3 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,15 = 99,49$$

содержание метана в конвертированном газе —

$$99,49(1 - 0,95) = 4,97$$

в с е г о —

$$98 + 2 \cdot 0,4 + 3 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,15 = a + b + (1 - 0,95) \cdot 99,49$$

$$94,52 = a + b \quad (1)$$

Баланс, м<sup>3</sup>:

$$\text{по водороду } 98 \cdot 2 + 0,4 \cdot 3 + 0,03 \cdot 4 + 0,15 \cdot 5 + 110 \cdot 3 = c + 4,97 \cdot 2(110 - d)$$

$$188,0 = c - d \quad (2)$$

$$\text{по кислороду } 0,5 \cdot 110 + 0,95x = a + 0,5b + 0,5(110 - d)$$

$$1,9x - 2a = b - d \quad (3)$$

Так как соотношение между CO и CO<sub>2</sub> в конвертированном газе определяется равновесием реакции конверсии CO водяным паром при 750 °С и 1·10<sup>5</sup> Па (1 атм), когда  $K_p = 1,255$ , можно записать:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{ac}{b(110 - d)} = 1,255 \quad (4)$$

Наконец, составим уравнение, необходимое для определения неизвестных величин — уравнение теплового баланса конвертора:

$$\sum Q_{\text{прих}} = \sum Q_{\text{расх}}$$

П р и х о д т е п л о т ы

Теплота, поступающая с паро-газовой смесью при 550 °С:

$$Q_1 = 100 \cdot 2,15 \cdot 550 + 110 \cdot 1,598 \cdot 550 = 215\,270 \text{ кДж}$$

Теплота, вносимая техническим кислородом при 50 °С:

$$Q_2 = x \cdot 1,296 \cdot 50 = 64,8x$$

Теплоту реакций  $Q_3$  определяем по закону Гесса.



Энтальпии образования компонентов газовых смесей принимаем следующими:

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
ΔH, кДж/м <sup>3</sup>	17 600	4 930	10 800	3 300	3 680	4 520	5 480

$$Q_3 = 17\,600a + 4\,930b + 3\,300 \cdot 4,97 + 10\,800(110 - d) - 3\,300 \times \\ \times 98 - 3\,680 \cdot 0,4 - 4\,520 \cdot 0,03 - 5\,480 \cdot 0,15 - 10\,800 \cdot 110$$

или

$$Q_3 = 17\,600a + 4\,930b - 10\,800d - 307\,780 \text{ кДж}$$

Расход теплоты

Теплота, уносимая конвертированным газом

$$Q_4 = 2,107a + 1,38b + 1,317c + 2,42 \cdot 4,97 + 1,37(1,42 + 0,05x) + \\ + 1,65(110 - d) \cdot 750$$

или

$$Q_4 = 1580a + 1032b + 996c + 50,1x - 1237d + 146\,700 \text{ кДж}$$

Принимая теплотопотери ( $Q_6$ ) равными 4% от прихода (по практическим данным), составим уравнение теплового баланса конвертора

$$0,96(215\,270 + 64,8x + 17\,600a + 4\,930b - 10\,800d - 307\,780) = \\ = 1580a + 1032b + 996c + 50,1x - 1237d + 146\,700$$

или

$$12,12x + 15\,307a + 3\,700b - 9\,120d - 986c - 243\,276 = 0 \quad (5)$$

Подставляя из уравнений (1), (2) и (3) в уравнение (5) значения  $b$ ,  $d$  и  $x$ , получим:

$$a = 0,8c - 143 \quad (6)$$

Заменяя  $a$  в этом уравнении на  $a = 94,52 - b$  из уравнения (1), находим:

$$b = 238 - 0,8c \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (4) значения  $a$ ,  $b$  и  $d$  из уравнений (6), (7) и (2), получаем:

$$\frac{(0,8c - 143)c}{(238 - 0,8c)(110 - c + 188)} = 1,255 \quad (8)$$

откуда  $c = 216 \text{ м}^3$ .

Зная  $c$ , находим, в м<sup>3</sup>:

$$a = 30; \quad b = 64,5; \quad d = 28; \quad x = 50,8$$

С техническим кислородом поступает N<sub>2</sub> и Ar:  
50,8 · 0,05 = 2,54 м<sup>3</sup>.

### Состав сухого конвертированного газа:

	м³	% (об.)	кг
CO <sub>2</sub> . . . . .	30	9,4	59
CO . . . . .	64,5	20,20	80,6
H <sub>2</sub> . . . . .	216,0	67,6	19,27
CH <sub>4</sub> . . . . .	4,97	1,56	3,55
N <sub>2</sub> + Ar 1,42 + 2,54 =	3,96	1,24	4,98
<b>Всего</b>	<b>319,43</b>	<b>100,00</b>	<b>167,4</b>

### Составляем материальный баланс конвертора:

Приход	кг	м³	Расход	кг	м³
природный газ			сухой газ		
CH <sub>4</sub> . . . . .	70	98	CO <sub>2</sub> . . . . .	59	30
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	0,54	0,4	CO . . . . .	80,6	64,5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	0,06	0,03	H <sub>2</sub> . . . . .	19,27	216
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> . . . . .	0,39	0,15	CH <sub>4</sub> . . . . .	3,55	4,97
N <sub>2</sub> . . . . .	1,78	1,42	N <sub>2</sub> + Ar . . . . .	4,98	3,96
водяной пар . . . . .	88,43	110	водяной пар . . . . .	66	82
кислород техни- ческий					
O <sub>2</sub> . . . . .	69,0	48,26			
N <sub>2</sub> + Ar . . . . .	3,2	2,54			
<b>Всего</b>	<b>233,4</b>	<b>260,8</b>	<b>Всего</b>	<b>233,4</b>	<b>401,43</b>

Объемное отношение пар/газ в газе после конверсии метана составляет:  $82/319,43 = 0,257$ .

Зная  $a, b, c, d$  и  $x$ , находим значения статей теплового баланса, оставшиеся неизвестными, в кДж:

$$Q_2 = 50,8 \cdot 1,296 \cdot 50 = 3300$$

$$Q_3 = 17\,600 \cdot 30 + 4930 \cdot 64,5 - 10\,800 \cdot 28 - 307\,780 = 236\,170$$

$$Q_4 = 1580 \cdot 30 + 1032 \cdot 64,5 + 996 \cdot 216 + 50,1 \cdot 50,8 - 1237 \times \\ \times 28 + 146\,700 = 436\,560$$

Общий приход теплоты составит:

$$\sum Q_{\text{прих}} = 215\,270 + 236\,170 + 3300 = 454\,740 \text{ кДж}$$

Потери теплоты в окружающую среду:

$$Q_5 = 454740 \cdot 0,04 = 18\,180 \text{ кДж}$$

Составляем тепловой баланс конвертора метана:

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
теплота паро-газовой смеси . . . . .	215 270	43,7	теплота влажного конвертированного газа . . . . .	436 560	96
теплота технического кислорода . . . . .	3 300	0,7	теплотери . . . . .	18 180	4
теплота реакций . . . . .	236 170	52,0			
<b>Всего . . . . .</b>	<b>454 740</b>	<b>100,0</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>454 740</b>	<b>100</b>

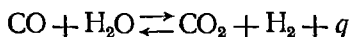
Расхождение баланса вследствие погрешности вычислений

$$\frac{108\ 850 - 108\ 790}{108\ 850} \cdot 100 = 0,05\%$$

## § 2. КОНВЕРСИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА

Оксид углерода, образовавшаяся при конверсии метана, или поступающая с другими газами, подвергается конверсии водяным паром.

Продукты конверсии окиси углерода — водород и углекислый газ. Окисление окиси углерода водяным паром идет согласно реакции



протекающей с достаточно большой скоростью при 425—550 °С на железохромовом катализаторе. Теплота этой реакции может быть рассчитана по формуле:

$$q = 44\ 650 - 6,03T - 1,67 \cdot 10^{-4}T^2 + 0,351 \cdot 10^{-6}T^3 \text{ кДж/кмоль (III.6)}$$

Зависимость константы равновесия

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (\text{III.7})$$

от температуры можно вычислить по формуле:

$$\lg K_p = -\frac{2059}{T} + 1,5904 \lg T - 1,817 \cdot 10^{-3}T + 5,65 \times \\ \times 10^{-7}T^2 - 8,24 \cdot 10^{-11}T^3 - 1,5313 \quad (\text{III.8})$$

Понижение температуры приводит к увеличению равновесной степени конверсии, но сильно замедляет скорость реакции даже на катализаторе. С увеличением отношения пар/газ степень превращения СО повышается.

Вследствие экзотермичности реакции конверсии окиси углерода водяным паром ее проводят в две стадии. Температура первой сравнительно высока: 480—530 °С. Условия равновесия не позволяют достичь высокой степени конверсии, но зато скорость процесса выше. Более глубокая конверсия наступает при понижении температуры до 400—450 °С на второй ступени. Меньшая скорость процесса в этом случае не существенна, так как основное количество (~90%) окиси углерода уже окислено на первой ступени.

Повышение давления практически не влияет на выход водорода, так как конверсия окиси углерода протекает без изменения объема газовой смеси. Однако повышение давления приводит к значительному увеличению скорости реакции и, в связи с этим, позволяет вести процесс при более низкой температуре и меньшем расходе пара. Кроме того, с повышением давления уменьшаются

габариты аппаратов, снижается расход металла, улучшается теплопередача.

Конверсия окиси углерода автотермична, т. е. выделяющаяся в результате реакции теплота компенсирует ее потери. Суть технологической схемы двухступенчатой конверсии окиси углерода состоит в следующем. Газ, поступающий на конверсию, насыщают парами воды в сатурационной башне, орошаемой горячей водой, нагретой отходящим конвертированным газом. Использование тепла конвертированного газа для насыщения исходной смеси парами позволяет значительно уменьшить расход технологического пара. После сатурационной башни исходный газ, подогретый в теплообменнике газами из конвертора, подают на первую ступень конверсии. Температура после первого слоя катализатора повышается до 480—520 °С. Далее газ охлаждается до 400—420 °С за счет испарения водяного конденсата в испарительной части конвертора, обогащаясь при этом парами воды, и поступает на второй слой катализатора. Здесь температура повышается немного — до 420—450 °С. Остаточное содержание СО в конвертированном газе составляет 2—3,5 % (об.). После конвертора газ охлаждается, нагревая при этом поступающую на конверсию паро-газовую смесь, и направляется на очистку.

Повышение температуры газа при конверсии зависит от исходного состава газа и степени конверсии. В адиабатических условиях эта зависимость характеризуется уравнением

$$\Delta t = \frac{qa\alpha}{C_{cp}(1+n)} \quad (\text{III.9})$$

где  $q$  — теплота, выделяющаяся при конверсии, кДж/кмоль;  
 $a$  — содержание СО в исходном газе, мол. доли;  
 $\alpha$  — степень конверсии;  
 $C_{cp}$  — средняя мольная теплоемкость продуктов реакции;  
 $n$  — отношение объемов пар/газ в исходном газе

В производственных условиях часть теплоты теряется в окружающую среду. В связи с этим по практическим данным:

$$\Delta t = 0,873 \frac{qa\alpha}{C_{cp}(1+n)}$$

Скорость конверсии под повышенным давлением

$$-\frac{dP_{CO}}{d\tau} = K_1 \frac{P_{CO} - P'_{CO}}{P_{H_2}} \sqrt{P_{H_2O}}$$

где  $P_{CO}$  — равновесное парциальное давление окиси углерода.

Зависимость константы скорости реакции  $K_1$  (в с<sup>-1</sup>) от температуры рассчитывают по уравнению:

$$K_1 = 4,92 \cdot 10^4 \exp(-18450/RT) \quad (\text{III.10})$$

Вычисленные по этому уравнению значения  $K_j$  таковы:

$T, K$	...	578	660	700	740	753	780	800	820
$K_1, \text{с}^{-1}$	...	0,052	0,382	0,853	1,75	2,17	3,33	5,42	5,94

Время контакта определяют [5] по формуле:

$$\tau = \frac{\sqrt{P_{CO}}}{K_1} \left[ \frac{u + \alpha_p}{\sqrt{s - \alpha_p}} \ln \frac{(\sqrt{s - \alpha} + \sqrt{s - \alpha_p})(\sqrt{s} - \sqrt{s - \alpha_p})}{(\sqrt{s - \alpha} - \sqrt{s - \alpha_p})(\sqrt{s} + \sqrt{s - \alpha_p})} - 2(\sqrt{s} - \sqrt{s - \alpha}) \right] \quad (III.11)$$

где  $\alpha_p$  и  $\alpha$  — равновесная степень конверсии и фактическая через время  $\tau$  доли единицы;

$$u = P_{H_2}/P_{CO}; \quad s = P_{H_2O}/P_{CO}$$

$P_{H_2}$ ,  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO}$  — парциальные давления  $H_2$ ,  $H_2O$  и  $CO$  в паро-газовой смеси, атм.

По времени контакта определяют необходимый объем катализатора

$$V_k = V\tau c \quad (III.12)$$

где  $V$  — секундный объем газовой смеси при нормальных условиях,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$c$  — коэффициент запаса, вводимый в связи с постепенным старением катализатора; его принимают обычно равным 1,5—2.

Зависимость степени конверсии от объемной скорости газа для различных катализаторов устанавливают обычно экспериментально. Так, для железохромового катализатора объемные скорости принимают: при давлении, близком к атмосферному,  $W = 270$ — $400 \text{ м}^3$  сухого газа при нормальных условиях в 1 ч на 1  $\text{м}^3$  катализатора, при повышенном давлении —  $1300$ — $2000 \text{ ч}^{-1}$ .

Зная объемную скорость, можно также определить необходимое время контакта (в с) по формуле:

$$\tau = \frac{\mu P \cdot 273 \cdot 3600}{TW(n+1)} \quad (III.13)$$

где  $W$  — объемная скорость сухого газа,  $\text{ч}^{-1}$ ;

$\mu$  — доля свободного объема катализатора, составляющая обычно 0,45—0,5;

$T$  — температура, К.

Производительность [в  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ] загруженного в конвертор катализатора, характеризующая его активность, с учетом коэффициента запаса, определяют по уравнению

$$z = \frac{\mu P \cdot 273 \cdot 3600}{c\tau T} \frac{C_{CO}}{100(n+1)} \quad (III.14)$$

где  $C_{CO}$  — концентрация  $CO$  в исходном сухом газе, % (об.).

**Пример III.6.** На конверсию поступает газ, содержащий, % (об.):

CO . . . . .36; H<sub>2</sub> . . . . .35,5; CO<sub>2</sub> . . . . .5,5; N<sub>2</sub> . . . . .23

Определить равновесную степень конверсии при 550 °С, 1 · 10<sup>6</sup> Па (1 атм) и состав конвертированного газа. В исходном состоянии отношение объемов пар/газ  $n = 1$ .

*Решение.* Константу равновесия реакции конверсии окиси углерода определяем по формуле (III.7):

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} = -\frac{2059}{823} + 1,5904 \lg 823 - 1,817 \cdot 10^{-3} \times \\ \times 823 + 5,65 \cdot 10^{-7} \cdot 823^2 - 8,24 \cdot 10^{11} \cdot 823^3 - 1,5313 \\ \lg K_p = \bar{1},449; \quad K_p = 0,281$$

Выразим состав 1 моль сухой исходной газовой смеси следующим образом:

	мол. доли
CO . . . . .	<i>a</i>
H <sub>2</sub> . . . . .	<i>b</i>
CO <sub>2</sub> . . . . .	<i>c</i>
инертные газы . . . . .	<i>d</i>
Всего . . . . . $a + b + c + d = 1$	

Обозначим:  $n$  — число молей водяного пара, прибавляемого к 1 моль исходного сухого газа;  $P$  — общее давление газа;  $\alpha_p$  — равновесная степень конверсии CO.

Тогда парциальные давления компонентов газовой смеси после конверсии будут:

$$P_{\text{CO}} = \frac{a - a\alpha_p}{1 + n} P; \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{c + a\alpha_p}{1 + n} P$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{b - a\alpha_p}{1 + n} P; \quad P_{\text{вн. г}} = \frac{d}{1 + n} P$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n - a\alpha_p}{1 + n} P$$

Подставляя эти значения парциальных давлений компонентов в уравнение константы равновесия, получим:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} = \frac{(a - a\alpha_p)(n - a\alpha_p)}{(c + a\alpha_p)(b + a\alpha_p)} \quad (\text{III } 15)$$

Решая это уравнение относительно  $\alpha_p$ , находим:

$$\alpha_p = \frac{-a(K_p b + K_p c + a + n)}{2a^2(K_p - 1)} \pm \\ \pm \frac{\sqrt{[a(K_p b + K_p c + a + n)]^2 - 4a^2(K_p - 1)(K_p bc - an)}}{2a^2(K_p - 1)} \quad (\text{III.16})$$

Содержание компонентов в исходном газе, мол. доли:

$$\begin{array}{ll} \text{CO} \dots\dots\dots a = 0,36 & \text{CO}_2 \dots\dots\dots a = 0,055 \\ \text{H}_2 \dots\dots\dots b = 0,355 & \text{N}_2 \dots\dots\dots d = 0,23 \end{array}$$

Теоретически возможная величина степени конверсии CO по формуле (III.16)

$$\alpha_p = \frac{-0,36(0,281 \cdot 0,355 + 281 \cdot 0,055 + 0,36 + 1)}{2 \cdot 0,36^2(0,281 - 1)} \pm$$

$$\pm \frac{\sqrt{0,36(0,281 \cdot 0,355 + 0,281 \cdot 0,055 + 0,36 + 1)^2 - 4 \cdot 0,36^2(0,821 - 0,355 \cdot 0,055 - 0,36 \cdot 1)}}{2 \cdot 0,36^2(0,281 - 1)}$$

Откуда  $\alpha_p = 0,77$ .

Состав конвертированного газа определяем по парциальным давлениям его компонентов после реакции, % (об.):

$$\begin{array}{l} \text{CO} \quad \frac{0,36 - 0,77 \cdot 0,36}{1 + 1} \cdot 100 = 4,15 \\ \text{H}_2 \quad \frac{0,355 + 0,77 \cdot 0,36}{1 + 1} \cdot 100 = 31,60 \\ \text{CO}_2 \quad \frac{0,055 + 0,77 \cdot 0,36}{1 + 1} \cdot 100 = 16,60 \\ \text{N}_2 \quad \frac{0,23}{1 + 1} \cdot 100 = 11,50 \\ \text{H}_2\text{O} \quad \frac{1 - 0,77 \cdot 0,36}{1 + 1} \cdot 100 = 36,15 \\ \hline \text{Всего} \dots\dots\dots 100,00 \end{array}$$

В 100 м<sup>3</sup> конвертированного газа содержится сухого газа:  
100 - 36,15 = 63,85 м<sup>3</sup>

Состав сухого конвертированного газа, % (об.):

$$\begin{array}{l} \text{CO} \quad \frac{4,15}{63,85} \cdot 100 = 6,5 \\ \text{CO}_2 \quad \frac{16,6}{63,85} \cdot 100 = 26,0 \\ \text{H}_2 \quad \frac{31,6}{63,85} \cdot 100 = 49,5 \\ \text{N}_2 \quad \frac{11,5}{63,85} \cdot 100 = 18,0 \\ \hline \text{Всего} \dots\dots\dots 100,0 \end{array}$$

**Пример III.7.** При 500 °C конвертируют газ, содержащий, % (об.):

$$\text{CO} \dots\dots 37\% \quad \text{H}_2 \dots\dots 35\% \quad \text{CO}_2 \dots\dots 6\% \quad \text{N}_2 \dots\dots 22\%$$

Сколько водяного пара необходимо израсходовать на 100 м<sup>3</sup> исходного газа для обеспечения степени конверсии, равной 0,91. Рассчитать состав сухого конвертированного газа.

*Решение.* По формуле (III.8) определяем константу равновесия реакции конверсии CO при  $T = 500 + 273 = 773$  К.

$$K_p = -\frac{2059}{773} + 1,5904 \lg 773 - 1,817 \cdot 10^{-3} \cdot 773 + 5,65 \cdot 10^{-7} \times \\ \times 773^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} \cdot 773^3 - 1,5313; \quad K_p = 0,196$$

Концентрация компонентов исходного газа, мол. доли:

CO	.....	$a = 0,37$
H <sub>2</sub>	.....	$b = 0,35$
CO <sub>2</sub>	.....	$c = 0,06$
N <sub>2</sub>	.....	$d = 0,22$
Всего	.....	1,0

Решая уравнение (III.15) относительно  $n$ , подставив концентрации компонентов и  $\alpha$ , получим следующее значение отношения объемов водяного пара к исходному газу:

$$n = \frac{K_p (c + \alpha a) (b + \alpha a)}{a (1 - \alpha a)} + \alpha a = \\ = \frac{0,196 (0,06 + 0,37 \cdot 0,91) (0,35 + 0,37 \cdot 0,91)}{0,37 (1 - 0,91)} + 0,37 \cdot 0,91 = 1,94$$

Следовательно, для достижения заданной степени конверсии на 100 м<sup>3</sup> газа потребуется 194 м<sup>3</sup> пара.

Состав газа после конверсии определяем по парциальным давлениям его компонентов после реакции, % (об.):

CO	$\frac{0,37 - 0,91 \cdot 0,37}{1 + 1,94} \cdot 100 = 1,12$
H <sub>2</sub>	$\frac{0,35 + 0,91 \cdot 0,37}{1 + 1,94} \cdot 100 = 23,40$
CO <sub>2</sub>	$\frac{0,06 + 0,91 \cdot 0,37}{1 + 1,94} \cdot 100 = 13,50$
N <sub>2</sub>	$\frac{0,22}{1 + 1,94} \cdot 100 = 7,48$
H <sub>2</sub> O	$\frac{1,94 + 0,91 \cdot 0,37}{1 + 1,94} \cdot 100 = 54,50$
Всего	..... 100,00

В 100 м<sup>3</sup> газа после конверсии содержится сухого газа:

$$100 - 54,5 = 45,5 \text{ м}^3$$



Состав сухого конвертированного газа, % (об.):

$$\begin{array}{r} \text{CO} \quad \frac{1,12}{45,5} \cdot 100 = 2,45 \\ \text{H}_2 \quad \frac{23,4}{45,5} \cdot 100 = 51,5 \\ \text{CO}_2 \quad \frac{13,5}{45,5} \cdot 100 = 29,65 \\ \text{N}_2 \quad \frac{7,48}{45,5} \cdot 100 = 16,4 \\ \hline \text{Всего} \dots\dots\dots 100,0 \end{array}$$

**Пример III.8.** На конверсию направляют газ, содержащий, % (об.):

$$\text{CO} \dots\dots 37; \quad \text{H}_2 \dots\dots 39; \quad \text{CO}_2 \dots\dots 4,2; \quad \text{N}_2 \dots\dots 22,8$$

Перед конвертором к газу добавляют водяной пар в соотношении 1 : 1 (по объему). Температура паро-газовой смеси перед слоем катализатора 420 °С. Степень конверсии 0,8. На сколько повысится температура газа, если процесс протекает адиабатически?

*Решение.* Прирост температуры  $\Delta t$  можно вычислить по формуле (III.9). Для этого найдем значение теплового эффекта реакции при заданных условиях и среднюю теплоемкость паро-газовой смеси. Среднюю температуру в слое катализатора ориентировочно примем равной 500 °С ( $T = 500 + 273 = 773$  К).

Тепловой эффект реакции по формуле (III.6):

$$\begin{aligned} q &= 44\,650 - 6,03 \cdot 773 - 1,67 \cdot 10^{-4} \cdot 773^2 + 0,351 \cdot 10^{-6} \cdot 773^3 = \\ &= 40\,200 \text{ кДж/кмоль} \end{aligned}$$

Теплоемкости компонентов газовой смеси при 500 °С в кДж/(кмоль·К):

$$\begin{aligned} C_{\text{CO}} &= 28,4 + 0,003845t - 0,64 \cdot 10^{-6}t^2 = 28,4 + 0,003845 \cdot 500 - \\ &- 0,64 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2 = 30,1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_2} &= 28,9 + 0,000456t + 0,389 \cdot 10^{-6}t^2 = 28,9 + 0,000456 \cdot 500 - \\ &- 0,389 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2 = 29,3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{CO}_2} &= 37,6 + 0,015t - 3,45 \cdot 10^{-6}t^2 = 37,6 + 0,015 \cdot 500 - \\ &- 3,45 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2 = 44,22 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{N}_2} &= 28,3 + 0,00341t - 0,4807 \cdot 10^{-6}t^2 = 28,3 + 0,00341 \cdot 500 - \\ &- 0,4807 \cdot 10^{-6} \cdot 500^2 = 29,9 \end{aligned}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 35,57$$

Состав газовой смеси перед конверсией, % (об.):

$$\text{CO} \quad \frac{37}{1+1} = 18,5$$

$$\text{H}_2 \quad \frac{36}{2} = 18,0$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{4,2}{2} = 2,1$$

$$\text{N}_2 \quad \frac{22,8}{2} = 11,4$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{100}{2} = 50,0$$

---

Всего . . . . . 100,0

Найдем состав газа при условии, что конверсия прошла наполовину от заданной степени, т. е. на  $0,8 \cdot 0,5 = 0,4$ , % (об.):

$$\text{CO} \quad \frac{0,37 - 0,4 \cdot 0,37}{2} \cdot 100 = 11,1$$

$$\text{H}_2 \quad \frac{0,36 + 0,4 \cdot 0,37}{2} \cdot 100 = 25,4$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{0,042 + 0,4 \cdot 0,37}{2} \cdot 100 = 9,5$$

$$\text{N}_2 \quad \frac{0,228}{2} \cdot 100 = 11,4$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{1 - 0,4 \cdot 0,37}{2} \cdot 100 = 42,6$$

---

Всего . . . . . 100,0

Этот состав газа можно принять за средний в процессе конверсии. Его средняя теплоемкость равна:

$$C_{\text{ср}} = 30,1 \cdot 0,111 + 29,3 \cdot 0,254 + 44,22 \cdot 0,095 + 29,9 \cdot 0,114 + \\ + 35,57 \cdot 0,426 = 33,5 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}$$

Подставляя найденные значения в формулу (III.9), получим:

$$\Delta t = \frac{40200 \cdot 0,37 \cdot 0,8}{33,5(1+1)} = 177^\circ\text{C}$$

Температура газа после конверсии:  $420 + 177 = 597^\circ\text{C}$ .

Средняя температура в конверторе:  $(420 + 597)/2 = 508^\circ\text{C}$ .

Следовательно, принятая предварительно средняя температура для расчета теплового эффекта и теплоемкости паро-газовой смеси хорошо совпадает с вычисленной.

**Пример III.9.** Определить необходимый объем и производительность железохромового катализатора в 1 ч для конверсии  $10\,000 \text{ м}^3$  сухого полуводяного газа, содержащего 35% (об.) CO,

если объемная скорость составляет 350 м<sup>3</sup> сухого газа на 1 м<sup>3</sup> катализатора в 1 ч; температура конверсии 430 °С, давление 1·10<sup>5</sup> Па (1 атм), степень конверсии 0,8; отношение объемов пар/газ  $n = 1$  и доля свободного объема катализатора  $\mu = 0,47$ .  
 Решение. Секундный расход газовой смеси:  $V = 10\,000/3600 = 2,78$  м<sup>3</sup>/с.

Для определения времени контакта воспользуемся формулой (III.13):

$$\tau = \frac{\mu P \cdot 273 \cdot 3600}{TW(n+1)} = \frac{0,47 \cdot 1 \cdot 273 \cdot 3600}{(273 + 430)(1 + 1) \cdot 350} = 0,94 \text{ с}$$

Учитывая уменьшение активности катализатора во времени, примем коэффициент запаса равным 2; тогда необходимый объем катализатора по формуле (III.12):

$$V_k = 2,78 \cdot 0,94 \cdot 2 = 5,22 \text{ м}^3$$

Производительность катализатора в конверторе определяем по формуле (III.14):

$$z = \frac{\mu P \cdot 273 \cdot 3600}{c\tau T} \frac{C_{CO}\alpha}{100(n+1)} = \frac{0,47 \cdot 1 \cdot 273 \cdot 3600 \cdot 35 \cdot 0,8}{0,94 \cdot 2 (273 + 430) \cdot 100 (1 + 1)}$$

$$= 49 \text{ м}^3 \text{ СО на } 1 \text{ м}^3 \text{ катализатора в } 1 \text{ ч}$$

**Пример III.10.** Рассчитать необходимое число контактных аппаратов для двухступенчатой конверсии СО под давлением 12·10<sup>5</sup> Па (12 атм) и определить их основные технологические параметры. Производительность завода 1360 т аммиака в сутки. Состав газа после конверсии метана, т. е. газа, поступающего на конверсию окиси углерода, следующий (на 1000 м<sup>3</sup> исходного природного газа):

	кмоль	м <sup>3</sup>	% (об.)
H <sub>2</sub> . . . . .	113,5	2 545	27,25
СО . . . . .	40,0	896	9,60
N <sub>2</sub> . . . . .	48,9	1 095	11,73
СО <sub>2</sub> . . . . .	4,7	105	1,13
Ar . . . . .	0,6	14	0,14
CH <sub>4</sub> . . . . .	1,0	23	0,24
H <sub>2</sub> O . . . . .	208,0	—	49,91
Всего . . . . .	416,7	4 678	100,0

Температура паро-газовой смеси (при отношении пар/газ  $n = 1$ ), поступающей после парогазосмесителя в первую ступень конвертора окиси углерода, 450 °С. В первую ступень конвертора загружают высокотемпературный катализатор. Температура в зоне реакции 450—525 °С. Степень достижения равновесных условий 0,95. После первой ступени газ охлаждается до 450 °С за счет

впрыскивания в него конденсата. Во вторую ступень конвертора загружают низкотемпературный катализатор и реакция протекает при 450—480 °С. Степень достижения равновесных условий 0,9.

*Решение.* Приняв для первой ступени максимальную температуру контакта 525 °С, находим по уравнению (III.8) значение  $K_p = 0,248$ .

Состав сухого газа, поступающего на конверсию, мол. доли:

$$\begin{array}{ll} \text{CO} & a = \frac{9,6}{100 - 49,91} = 0,192 \\ \text{H}_2 & b = \frac{27,75}{100 - 49,91} = 0,544 \\ \text{CO}_2 & c = \frac{1,13}{100 - 49,91} = 0,022 \\ \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 & d = \frac{11,73 + 0,14 + 0,24}{100 - 49,91} = 0,242 \end{array}$$

---

Всего . . . . . 1,00

Подставляя соответствующие значения в формулу (III.16), находим степень конверсии при равновесии в первой ступени конвертора:

$$\alpha_p = \frac{-0,192 (0,248 \cdot 0,544 + 0,248 \cdot 0,022 + 0,192 + 1)}{2 \cdot 0,192^2 (0,248 - 1)} \pm$$

$$\pm \frac{\sqrt{[0,192 (0,248 \cdot 0,544 + 0,248 \cdot 0,022 + 0,192 + 1)]^2 - 4 \cdot 0,192^2 (0,248 - 1) (0,248 \cdot 0,544 \cdot 0,022 - 0,192 \cdot 1)}}{2 \cdot 0,192^2 (0,248 - 1)} = 0,825$$

Действительную степень конверсии CO в первой ступени принимаем равной 0,95 от равновесной, т. е.:  $\alpha = 0,825 \cdot 0,95 = 0,784$ .

Определяем состав влажного газа после первой ступени, мол. доли:

$$\begin{array}{ll} \text{CO} & \frac{a - a\alpha}{1 + n} = \frac{0,192 - 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,0205 \\ \text{H}_2\text{O} & \frac{n - a\alpha}{1 + n} = \frac{1 - 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,4245 \\ \text{CO}_2 & \frac{c + a}{1 + n} = \frac{0,022 + 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,0865 \\ \text{H}_2 & \frac{b + a\alpha}{1 + n} = \frac{0,544 + 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,3475 \\ \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 & \frac{d}{1 + n} = \frac{0,242}{2} = 0,1210 \end{array}$$

---

Всего . . . . . 1,0000

Состав газа после первой ступени конвертора:

	Влажный газ		Сухой газ		кмоль
	м³	% (об.)	м³	% (об.)	
CO	191,8	2,05	191,8	3,56	8,58
H <sub>2</sub> O	3971,1	42,45	—	—	—
H <sub>2</sub>	3250,9	34,75	3250,9	60,38	145,12
CO <sub>2</sub>	809,2	8,65	809,2	15,03	36,12
N <sub>2</sub>	1095,0	11,69	1095,0	20,34	48,88
Ar	14,0	0,15	14,0	0,26	0,62
CH <sub>4</sub>	23,0	0,26	23,0	0,43	1,03
Всего	9355,0	100,0	5383,9	100,0	240,35

В газе после первой ступени конвертора содержится пара 3971,1 м³.

Среднюю теплоемкость сухого газа после первой ступени конвертора при 525 °С находим в соответствии с теплоемкостью компонентов и их мольными долями в газе:

$$C_{cp} = 0,6038 \cdot 29,3 + 0,0356 \cdot 30,2 + 0,2034 \cdot 29,9 + 0,0026 \cdot 29,9 + 0,1503 \cdot 44,6 + 0,0043 \cdot 48,7 = 31,8 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К}$$

Теплота сухого газа при 525 °С равна:

$$525 \cdot 31,8 \cdot 240,35 = 4\,015\,000 \text{ кДж}$$

Энтальпия 1 кг водяного пара при  $P = 12 \cdot 10^5$  Па и 525 °С равна 3525,8 кДж/кг.

Масса водяного пара, содержащегося в газовой смеси, равна  $(3971,1 \cdot 18) / 22,4 = 3191$  кг. Этой массе соответствует энтальпия:

$$3191 \cdot 3525,8 = 10\,832\,470 \text{ кДж}$$

Теплота, уносимая влажным газом при 525 °С:

$$4\,015\,000 + 10\,832\,470 = 14\,847\,470 \text{ кДж}$$

Средняя теплоемкость сухого газа при 450 °С:

$$C_{cp} = 0,6038 \cdot 29,2 + 0,0356 \cdot 29,9 + 0,2034 \cdot 29,7 + 0,0026 \cdot 29,7 + 0,1503 \cdot 43,7 + 0,0043 \cdot 46,8 = 31,6 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

Теплота сухого газа при 450 °С:  $450 \cdot 31,6 \cdot 240,35 = 3\,416\,000$  кДж.

Энтальпия 1 кг водяного пара при  $P = 12 \cdot 10^5$  Па и 450 °С 3360 кДж/кг, а энтальпия всей массы водяного пара в газовой смеси равна:

$$3191 \cdot 3360 = 10\,731\,000 \text{ кДж}$$

Теплота, вносимая влажным газом при 450 °С:

$$3\,416\,000 + 10\,731\,000 = 14\,147\,000 \text{ кДж}$$

Количество теплоты, которую необходимо отвести для охлаждения паро-газовой смеси от 525 до 450 °С, составляет:

$$14\ 847\ 470 - 14\ 147\ 000 = 700\ 470 \text{ кДж}$$

Приняв температуру конденсата, впрыскиваемого после первой ступени конвертора, равной 90 °С, находим количество теплоты, необходимой для испарения 1 кг водяного конденсата и перегрева полученного пара до 450 °С:

$$3360 - 376,2 = 2983,8 \text{ кДж}$$

Количество водяного конденсата, которое необходимо испарить для охлаждения газа до 450 °С, составит:  $700\ 470/2983,8 = 237 \text{ кг}$ .

Таким образом, газ после испарителя содержит пара:

$$3191 + 237 = 3428 \text{ кг}; \quad 3418/18 = 190,9 \text{ кмоль}$$

Отношение пар/газ равно:  $190,9/240,35 = 0,79/1$ , т. е.  $n = 0,79$ .

Далее рассчитываем степень конверсии СО при достижении равновесия во второй ступени конвертора. При максимальной температуре во второй ступени конвертора 460 °С  $K_p = 0,143$ .

Все последующие расчеты аналогичны тем, что были приведены для первой ступени конвертора. Сухой газ после первой ступени конвертора имеет состав, мол. доли:

СО	.....	$a = 0,0356$
Н <sub>2</sub>	.....	$b = 0,6038$
СО <sub>2</sub>	.....	$c = 0,1503$
N <sub>2</sub> + Ar + CH <sub>4</sub>	.....	$d = 0,2103$
Всего		1,0000

По формуле (III.16) находим степень конверсии для состояния равновесия во второй ступени конвертора:

$$\alpha_p = \frac{-0,0356 (0,143 \cdot 0,6038 + 0,143 \cdot 0,1503 + 0,0356 + 0,79)}{2 \cdot 0,0356^2 (0,143 - 1)} \approx$$

$$\approx \frac{\sqrt{[0,0356 (0,143 \cdot 0,6038 + 0,143 \cdot 0,1503 + 0,0356 + 0,79)]^2 - 4 \cdot 0,0356^2 (0,143 - 1) (0,143 \cdot 0,6038 - 0,1503 - 0,0356 \cdot 0,79)}}{2 \cdot 0,0356^2 (0,143 - 1)} = 0,31$$

Степень конверсии СО второй ступени конвертора принимаем равной 0,9 от ее значения при равновесии, т. е.  $\alpha = 0,31 \cdot 0,9 = 0,28$ .

Состав влажного газа после второй ступени конвертора, мол. доли:

$$\begin{aligned} \text{CO} & \frac{a - a\alpha}{1 + n} = \frac{0,0356 - 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,0143 \\ \text{CO}_2 & \frac{c + a\alpha}{1 + n} = \frac{0,1503 + 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,0896 \\ \text{H}_2\text{O} & \frac{n - a\alpha}{1 + n} = \frac{0,70 - 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,4350 \\ \text{H}_2 & \frac{b + a\alpha}{1 + n} = \frac{0,6038 + 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,3437 \\ \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 & \frac{d}{1 + n} = \frac{0,2103}{1 + 0,79} = 0,1174 \end{aligned}$$

Всего . . . . . 1,0000

Состав газа после второй ступени конвертора:

	Влажный газ		Сухой газ	
	м <sup>3</sup>	% (об.)	м <sup>3</sup>	% (об.)
CO . . . . .	137,9	1,43	137,9	2,53
H <sub>2</sub> O . . . . .	4194,3	43,50	—	—
H <sub>2</sub> . . . . .	3313,9	34,37	3313,9	60,83
CO <sub>2</sub> . . . . .	84,9	8,96	863,9	15,86
N <sub>2</sub> . . . . .	1095,0	11,36	1095,0	20,10
Ar . . . . .	14,0	0,14	14,0	0,26
CH <sub>4</sub> . . . . .	23,0	0,24	23,0	0,42
Всего . . . . .	9642,0	100,0	5447,0	100,0

Необходимое время контакта газа с катализатором первой ступени конвертора определяем следующим образом.

Газ в первую ступень конвертора поступает с температурой 450 °С, а выходит с температурой 525 °С. Среднелогарифмическая разность температур

$$\frac{525 - 450}{2,31 \lg 525/450} = 489^\circ\text{C}$$

По уравнению (III.10) определяем константу скорости конверсии при 489 °С (или 762 К):

$$K_1 = 4,92 \cdot 10^4 \cdot e^{-18450/RT} = 4,92 \cdot 10^4 \cdot 2,718^{-77121/(8,31 \cdot 762)} = 2,515$$

[R = 8,31 кДж/(моль · К)].

По уравнению (III.11), подставляя в него известные величины

$$\alpha = 0,784; \quad \alpha_p = 0,825; \quad u = P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 283;$$

$$s = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}} = 5,2$$

$$n = 1; \quad P_{\text{CO}} = (19,2 \cdot 12)/100 \cdot 2 = 1,152$$

находим время контакта в первой ступени конвертора:

$$\tau = \frac{\sqrt{1,152}}{2,515} \left[ \frac{2,83 + 0,825}{\sqrt{5,2 - 0,825}} \ln \frac{\sqrt{5,2 - 0,784} + \sqrt{5,2 - 0,825}}{\sqrt{5,2 - 0,784} - \sqrt{5,2 - 0,825}} \times \right. \\ \left. \times \frac{\sqrt{5,2} - \sqrt{5,2 - 0,825}}{\sqrt{5,2} + \sqrt{5,2 - 0,825}} - 2(\sqrt{5,2} - \sqrt{5,2 - 0,784}) \right] = \\ = 1,92\text{с} \approx 2\text{с}$$

Аналогичным способом определяем продолжительность пребывания газа во второй ступени конвертора. Газ поступает сюда с температурой 450 °С, а уходит с температурой 460 °С. По уравнению (III.10) значение константы скорости для средней температуры 728 К (или 455 °С):

$$K_1 = 4,92 \cdot 10^4 \cdot 2,718^{-77 \cdot 121/(8,31 \cdot 728)} = 1,427$$

Подставляя в уравнение (III.11) значения известных величин

$$\alpha = 0,28; \quad \alpha_p = 0,31; \quad u = P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 16,96;$$

$$s = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}} = 22,25$$

$$n = 0,79; \quad P_{\text{CO}} = (3,56 \cdot 12)/(100 \cdot 1,79) = 0,238$$

получаем время контакта во второй ступени:

$$\tau = \frac{\sqrt{0,238}}{1,427} \left[ \frac{16,96 + 0,31}{\sqrt{22,25 - 0,31}} \ln \frac{(\sqrt{22,25 - 0,28} + \sqrt{22,25 - 0,31})}{(\sqrt{22,25 - 0,28} - \sqrt{22,25 - 0,31})} \times \right. \\ \left. \times \frac{(\sqrt{22,25} - \sqrt{22,25 - 0,31})}{(\sqrt{22,25} + \sqrt{22,25 - 0,31})} - 2(\sqrt{22,25} - \sqrt{22,25 - 0,28}) \right] = \\ = 2,9\text{с} \approx 3\text{с}$$

Часовая производительность завода:  $1360/24 = 56,666$  т  $\text{NH}_3$ .

По реакции  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$  на 1 т  $\text{NH}_3$  требуется:

$$(4 \cdot 22,4 \cdot 1000)/(17 \cdot 2) = 2635 \text{ м}^3 \text{ азото-водородной смеси}$$

С учетом 5%-ных потерь расход азото-водородной смеси на 1 т аммиака составит 2780 м<sup>3</sup>. Следовательно, всего азото-водородной смеси потребуется в 1 ч:

$$56,666 \cdot 2780 = 157\,531 \text{ м}^3$$

При очистке сухого конвертированного газа от  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  из 100 м<sup>3</sup> газа будет удалено  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (см. состав газа после конверсии):  $15,86 + 2,53 = 18,39$  м<sup>3</sup>.

Принимая потери при очистке азото-водородной смеси равными 1 м<sup>3</sup>, находим, что из 100 м<sup>3</sup> сухого конвертированного газа будет получено  $100 - 18,39 - 1 = 80,6$  м<sup>3</sup> азото-водородной смеси. По данным расчета, для получения 100 м<sup>3</sup> сухого конвертированного газа необходимо подать на конверсию газа

$$(4678 \cdot 100)/5447,7 = 85,87 \text{ м}^3$$



где 4678 — объем сухого газа, поступающего на конверсию, м<sup>3</sup>;  
5447,7 — объем сухого конвертированного газа, м<sup>3</sup>.

Таким образом, сухого конвертированного газа необходимо получить:  $(157\,531 \cdot 100) / 80,6 = 195\,400$  м<sup>3</sup>/ч.

Для этого на конверсию окиси углерода следует подать сухого газа:

$$195\,400 \cdot 0,8587 = 167\,790 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Так как 4678 м<sup>3</sup> сухого газа поступает на конверсию в виде 416,7 кмоль паро-газовой смеси, то количество смеси, поступающей в 1 ч в первую ступень одного агрегата конверсии, равно:

$$\frac{167\,790}{4678} \cdot 416,7 = 14\,924 \text{ кмоль/ч}$$

Объем паро-газовой смеси, проходящей через первую ступень агрегатов конверсии при давлении  $12 \cdot 10^5$  Па (12 атм) и средней температуре 489 °С, равен

$$\frac{14\,924 \cdot 22,4 (273 + 489)}{273 \cdot 12 \cdot 10^5} \cdot 10,13 \cdot 10^4 = 77\,200 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или}$$

$$\frac{77\,200}{3600} = 21,4 \text{ м}^3/\text{с}$$

При времени контакта 2 с необходимый объем катализатора первой ступени составит

$$(21,4 \cdot 2) / 0,5 = 85,6 \text{ м}^3$$

где 0,5 — свободный объем катализатора.

Объемная скорость (число м<sup>3</sup> газа при н. у. на 1 м<sup>3</sup> катализатора в 1 ч) равна

$$W = 167\,790 / 85,6 \approx 2000 \text{ ч}^{-1}$$

что находится в допустимых пределах значений  $W$ .

Принимая диаметр контактного аппарата  $D$  равным 3 м и высоту слоя катализатора  $H_1$  в первой ступени конвертора 3,2 м, находим необходимое число аппаратов:

$$35,6 / (0,785 \cdot 3^2 \cdot 3,2) = 3,78 = 4 \text{ аппарата}$$

Количество паро-газовой смеси, поступающей во вторую ступень конвертора, равно

$$\frac{167\,790}{4678} \cdot (240,35 + 190,9) = 15\,050 \text{ кмоль/ч}$$

где 240,35 — количество сухого газа, кмоль;

190,9 — количество пара, кмоль.

Объем смеси при давлении  $12 \cdot 10^5$  Па (12 атм) и средней температуре 455 °С равен:

$$\frac{15\,050 \cdot 22,4 \cdot (273 + 455)}{273 \cdot 12 \cdot 10^5} \cdot 10,13 \cdot 10^4 = 75\,100 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } \frac{75\,100}{3600} = 20,9 \text{ м}^3/\text{с}$$

При времени контакта 3 с необходимым объем катализатора второй ступени равен:

$$(20,9 \cdot 3) / 0,5 = 125,4 \text{ м}^3$$

Объемная скорость во второй ступени конвертора

$$W = (15\,050 \cdot 22,4) / 125,4 = 2700 \text{ ч}^{-1}$$

находится также в пределах допустимых значений  $W$ .

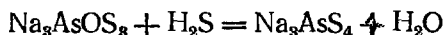
Высота слоя катализатора  $H_2$  во второй ступени конвертора при диаметре аппарата, равном 2,5 м, будет:

$$H_2 = \frac{125,4}{0,785 \cdot 32,4} = 4,4 \text{ м}$$

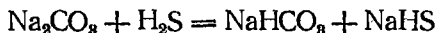
### § 3. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА, ДВУОКСИ И ОКСИ УГЛЕРОДА

#### Очистка от сероводорода

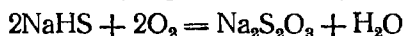
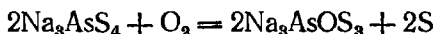
Наиболее распространенный способ очистки горючих газов от сероводорода — промывка их мышьяково-содовым раствором. Поглощение сероводорода протекает согласно реакции:



Параллельно с основной частично протекает побочная реакция:



Раствор регенерируется при продувке его воздухом; при этом протекают реакции:



Таким образом, продукты очистки газа — элементарная сера и тиосульфат натрия. В виде элементарной серы из поглощенного  $\text{H}_2\text{S}$  выделяется ~80% S.

Абсорбция сероводорода мышьяково-содовым раствором весьма интенсивно протекает при пенном режиме. Коэффициент полезного действия одной полки пенного аппарата можно вычислить в зависимости от условий по следующим формулам: обозначим через  $f$  массовое отношение  $\text{As}_2\text{O}_3$  в активных соединениях мышьяка, поступающих с абсорбентом, к  $\text{H}_2\text{S}$ , входящему с газом. Тогда, в зависимости от значения  $f$ , к. п. д. ( $\eta$ ) определяют по уравнениям:

$$f \leq 12 \quad \eta = A \left[ 1 - \exp \left( -0,078 \frac{H^{0,45} f}{W^{0,68}} \right) \right] \quad (\text{III } 17)$$

$$f \geq 12 \quad \eta = A \left[ 1 - \exp \left( -0,78 \frac{H^{0,45}}{W^{0,68}} \right) \right] \quad (\text{III } 18)$$

Здесь  $A = 0,6$  — эмпирический коэффициент для расчета много-  
полочного абсорбера;

$H$  — высота слоя пены на решетке аппарата, м;

$W$  — скорость газа в полном сечении пенного аппарата,  
м/с.

Для рассматриваемого процесса рациональны значения  $W =$   
 $= 1$  м/с и  $H = 0,15$  м. Уменьшение этих параметров приводит  
к снижению интенсивности абсорбции, а увеличение — к чрез-  
мерному возрастанию энергетических затрат при сравнительно  
небольшом повышении значений к. п. д.

**Пример III.11.** На очистку подают 35 000 м<sup>3</sup>/ч газа, содержа-  
щего 0,3% (об.) H<sub>2</sub>S. Очистку проводят мышьяково-содовым  
раствором, содержащим 10 г/дм<sup>3</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Избыток орошения  
равен 50%, степень очистки 0,97%. Определить: количество оро-  
шения на скруббер; количество образовавшейся серы и тиосуль-  
фата натрия, если 80% уловленной серы переходит в элементар-  
ную серу, а 20% в тиосульфат.

*Решение.* Количество поглощенного сероводорода при сте-  
пени очистки 0,97 составит:

$$35\,000 \cdot 0,003 \cdot 0,97 = 101,8 \text{ м}^3$$

Останется H<sub>2</sub>S в газе:  $35\,000 \cdot 0,003 - 101,8 = 3,2 \text{ м}^3$ .

При регенерации раствора получится, кг:

$$\text{элементарной серы} \quad \frac{101,8 \cdot 32}{22,4} \cdot 0,8 = 116$$

$$\text{тиосульфата} \quad \frac{101,8 \cdot 158}{22,4} \cdot 0,2 = 143$$

(32 — атомная масса серы).

Так как тиосульфат натрия выделяется в форме пятиводного  
кристаллогидрата, то его количество равно:

$$\frac{143(158 + 5 \cdot 18)}{158} = 224 \text{ кг}$$

Количество мышьяково-содового раствора  $L$  (в дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> газа),  
необходимого для орошения скруббера, определяем по формуле

$$L = \frac{(u + 100) s}{16,1A}$$

где  $u$  — избыток орошения сверх стехиометрического количе-  
ства (50%);

$s$  — снижение содержания H<sub>2</sub>S в газе, равное

$$s = \frac{101,8 \cdot 34 \cdot 1000}{22,4 \cdot 35\,000} = 4,42 \text{ г/м}^3$$

(34 — молекулярная масса сероводорода;

$A$  — содержание As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе, г/дм<sup>3</sup>).

Количество орошения:

$$\text{на } 1 \text{ м}^3 \text{ газа } L = \frac{(50 + 100) \cdot 4,42}{16,1 \cdot 10} = 4,12 \text{ дм}^3/\text{м}^3$$

$$\text{на весь объем газа } \frac{4,12 \cdot 35 \text{ 000}}{1000} = 144 \text{ м}^3/\text{ч}$$

**Пример III.12.** Определить необходимое число полок в пенном абсорбере и основные размеры его для очистки коксового газа от сероводорода мышьяково-содовым раствором.

Исходные данные:

количество коксового газа, подлежащего очистке,  
10 000 м<sup>3</sup>/ч (при н. у.);

содержание сероводорода в газе на входе 20 г/м<sup>3</sup>;

содержание сероводорода в газе на выходе —

вариант 1 (грубая очистка) — 2 г/м<sup>3</sup>;

вариант 2 (тонкая очистка) — 0,02 г/м<sup>3</sup>;

температура газа —

на входе 30—45 °С

на выходе 35—40 °С;

газ поступает на очистку насыщенными парами воды;

концентрация активных соединений мышьяка в растворе (в пересчете на As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) составляет 16 г/дм<sup>3</sup>;

температура раствора 35—40 °С.

*Решение.* Поступает сероводорода с коксовым газом:

$$(20 \cdot 10 \text{ 000})/1000 = 200 \text{ кг}$$

Поглощается в абсорбере сероводорода, кг:

$$\text{при грубой очистке } 200 \cdot \frac{20 - 2}{20} = 180$$

$$\text{при тонкой очистке } 200 \cdot \frac{20 - 0,02}{20} = 199,8$$

Уходит сероводорода с газом, кг:

$$\text{при грубой очистке } 200 - 180 = 20$$

$$\text{при тонкой очистке } 200 - 199,8 = 0,2$$

На практике обычно определяют необходимое количество орошения, исходя из того, что отношение As<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sub>акт</sub>/H<sub>2</sub>S должно быть равным ~15—20.

В соответствии с этим объем раствора для орошения абсорбера равен: (15 · 200)/16 = 188 м<sup>3</sup>/ч.

Он содержит As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (188 · 16 · 1000)/1000 = 3000 кг.

В пересчете на 1 м<sup>3</sup> газа это составит: (3000 · 1000)/10 000 = 300 г As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Принимая скорость газа в аппарате  $W = 1$  м/с и высоту слоя пены на тарелке абсорбера  $H = 0,15$  м, как наиболее рациональные для абсорбции сероводорода, по формулам (III.17) и (III.18) находим значения к, п, д. для условий, при которых работает аппарат.

На нижнюю тарелку абсорбера поступает раствор, содержащий часть мышьяка в активной форме, часть — связанного

сероводородом на верхних тарелках. Произведем расчет на 1 м<sup>3</sup> газа.

При тонкой очистке газа в аппарате количество связываемого мышьяка с сероводородом равно

$$\frac{(20 - 0,02) \cdot 198}{34} = 116 \text{ г (в пересчете на As}_2\text{O}_3\text{)}$$

где 34 и 198 — молекулярные массы H<sub>2</sub>S и As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Следовательно, раствор, стекающий с нижней полки абсорбера, содержит мышьяка в активной форме 300 — 116 = 184 г As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Считая, что это количество As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует в растворе на нижней тарелке (с некоторым запасом), находим массовое отношение на этой тарелке:  $\text{As}_2\text{O}_{3\text{акт}}/\text{H}_2\text{S} = f = 182/20 = 9,2$ .

Для значения  $f = 9,2$  по формуле (III.17) находим к. п. д. нижней тарелки:

$$\eta = 0,6 \left[ 1 - \exp \left( -0,078 \frac{0,15^{0,45} \cdot 9,2}{1^{0,68}} \right) \right] = 0,153$$

Концентрация сероводорода после первой тарелки

$$20 (1 - 0,153) = 16,9 \text{ г/м}^3$$

Следовательно, концентрация сероводорода за счет поглощения уменьшится на 20 — 16,9 = 3,1 г/м<sup>3</sup>.

Израсходуется As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поглощение:

$$\frac{3,1 \cdot 198}{34} = 18 \text{ г As}_2\text{O}_3$$

На второй тарелке абсорбера по ходу газа будет в растворе

$$184 + 18 = 202 \text{ г As}_2\text{O}_3$$

$$f = 202/16,9 = 12$$

Для всех тарелок абсорбера, начиная со второй (по ходу газа), значение к. п. д. определяем по формуле (III.18):

$$\eta = 0,6 \left[ 1 - \exp \left( -0,78 \frac{0,15^{0,45}}{1^{0,68}} \right) \right] = 0,17$$

Вычисленные значения концентраций сероводорода после каждой тарелки абсорбера, при одинаковом к. п. д. их, равном 17%, приведены ниже:

№ тарелки по ходу газа	Концентрация H <sub>2</sub> S в газе на выходе с тарелки, г/м <sup>3</sup>	№ тарелки по ходу газа	Концентрация H <sub>2</sub> S в газе на выходе с тарелки, г/м <sup>3</sup>	№ тарелки по ходу газа	Концентрация H <sub>2</sub> S в газе на выходе с тарелки, г/м <sup>3</sup>	№ тарелки по ходу газа	Концентрация H <sub>2</sub> S в газе на выходе с тарелки, г/м <sup>3</sup>
1	16,9	5	8,6	9	3,8	13	1,81
2	14,0	6	6,65	10	3,16	14	1,51
3	11,6	7	5,5	11	2,62	15	1,26
4	9,65	8	3,57	12	2,18	16	1,04

17	0,87	23	0,282	29	0,0915	35	0,03
18	0,72	24	0,234	30	0,076	36	0,0248
19	0,595	25	0,194	31	0,063	37	0,0206
20	0,495	26	0,161	32	0,0522	38	0,017
21	0,41	27	0,133	33	0,0434	39	0,0141
21	0,34	28	0,11	34	0,036	40	0,0117

Приведенные данные показывают, что для грубой очистки в абсорбере достаточно установить 13—14 тарелок.

Для тонкой очистки коксового газа от сероводорода абсорбер должен содержать 38—39 тарелок; при этом содержание сероводорода на выходе будет не более 0,02 г/м<sup>3</sup>.

Принимаем в качестве абсорбера пенный аппарат без переливных устройств, т. е. работающий на провальном режиме; площадь сечения его составит

$$F = \frac{10\,000(273 + 35)}{3600 \cdot 273 \cdot 1,0} = 3,14 \text{ м}^2$$

где 35 °С — температура газа в аппарате;

1,0 — скорость газа в аппарате, м/с.

При круглой форме сечения абсорбера, являющейся более рациональной для хорошего распределения газа, диаметр аппарата равен:  $D = \sqrt{(3,14 \cdot 4)/3,14} = 2 \text{ м}$ .

В случае расстояния между тарелками 300 мм, высоте нижней части абсорбера (до первой тарелки) 2500 мм и высоте над верхней тарелкой 1500 мм, общая высота абсорбционной колонны равна, м:

для грубой очистки газа  $H = 0,3 \cdot 14 + 2,5 + 1,5 = 8,2$

для тонкой очистки газа  $H = 0,3 \cdot 39 + 2,5 + 1,5 = 15,7$

### Очистка от двуокиси углерода

Для извлечения из газа CO<sub>2</sub> применяют растворы щелочей, слабых органических оснований, например этаноламинов, а также воду. На многих заводах для грубой очистки газа от CO<sub>2</sub> используют воду, а для тонкой — щелочные растворы под высоким давлением; широкое распространение находят также растворы этаноламинов под повышенным давлением.

Очистку газа от CO<sub>2</sub> водой проводят в скрубберах с насадкой под давлением (16—30) · 10<sup>5</sup> Па (16—30 атм) и больше. До (4—5) · 10<sup>5</sup> Па (4—5 атм) растворимость CO<sub>2</sub> в воде подчиняется закону Генри, а выше этого давления она может быть вычислена по эмпирической формуле

$$y = \left( a - \frac{bP}{1,013 \cdot 10^5} \right) \frac{P}{1,013 \cdot 10^5} \quad (\text{III.19})$$

где  $y$  — растворимость CO<sub>2</sub> при н. у., м<sup>3</sup>/1 м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О;  
 $P$  — парциальное давление CO<sub>2</sub>, Па;

$a$  и  $b$  — постоянные, зависящие от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100
$a$	1,84	0,755	0,425	0,308	0,231
$b$	0,025	0,0042	0,00156	0,000966	0,000322

Степень насыщения воды в скрубберах достигает 60—80% от равновесной.

Вода из скрубберов проходит рекуперационную турбину и направляется в экспансер, где  $\text{CO}_2$  выделяется вследствие меньшей ее растворимости при низком давлении.

Растворимость  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в воде в области не очень высоких давлений газа, применяемых при водной очистке от  $\text{CO}_2$ , подчиняется закону Генри.

Окончательную отмывку газа от остатков  $\text{CO}_2$  после водной абсорбции производят 7—10% раствором  $\text{NaOH}$  под давлением  $(125\text{—}325)\cdot 10^5$  Па (125—325 атм).

**Пример III.13.** На очистку поступает конвертированный газ следующего состава, % (об.):

$\text{H}_2$	50;	$\text{N}_2$	16;	$\text{CO}_2$	28;
$\text{CO}$	3;	$\text{H}_2\text{O}$	3		

От двуокиси углерода газ очищают водой при  $25^\circ\text{C}$  и давлении  $30\cdot 10^5$  Па (30 атм). После очистки во влажном газе должно содержаться не более 1,5% (об.)  $\text{CO}_2$ . Степень насыщения воды газами принять 70% от теоретически возможной. Условно считать поступающую на очистку воду свободной от растворенных в ней газов. Определить необходимое количество воды на  $100\text{ м}^3$  газа и состав газа после очистки.

**Решение.** Растворимость компонентов газа при  $25^\circ\text{C}$  и  $1,013\cdot 10^5$  Па составляет:

	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$
$\text{м}^3/\text{м}^3\text{H}_2\text{O}$	0,759	0,01431	0,01754	0,02281

В соответствии с законом Генри в  $1\text{ м}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , давлении  $30\cdot 10^5$  Па и степени насыщения воды 70% растворится,  $\text{м}^3$ :

$\text{H}_2$	$0,5\cdot 0,01754\cdot 30\cdot 0,7 = 0,184$
$\text{N}_2$	$0,16\cdot 0,01431\cdot 30\cdot 0,7 = 0,048$
$\text{CO}$	$0,03\cdot 0,02281\cdot 30\cdot 0,7 = 0,0144$

Количество растворенной  $\text{CO}_2$  в  $1\text{ м}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  определяем по формуле (III.19) также с учетом степени насыщения 70%:

$$(0,755 - 0,0042\cdot 0,28\cdot 30)\cdot 0,28\cdot 30\cdot 0,7 = 4,23\text{ м}^3$$

Обозначим количество воды, подаваемой на скруббер на  $100\text{ м}^3$  газа (при нормальных условиях), через  $x$ , тогда объем растворенных газов,  $\text{м}^3$ :

$\text{H}_2$	$0,184x$	$\text{CO}$	$0,0144x$
$\text{N}_2$	$0,048x$	$\text{CO}_2$	$4,23x$

В газовой фазе останется сухого газа, м<sup>3</sup>:

H <sub>2</sub> . . . . .	50 — 0,184x
N <sub>2</sub> . . . . .	16 — 0,048x
CO . . . . .	3 — 0,0144x
CO <sub>2</sub> . . . . .	28 — 4,23x

Всего . . . . . 97 — 4,4764x

Согласно условию примера, в газе должно остаться не более 1,5% (об.) CO<sub>2</sub>. Содержание влаги в газе в процессе абсорбции не меняется и остается равным 3% (об.). На долю сухого газа, следовательно, приходится 97% (об.).

В соответствии с этим, конечную концентрацию CO<sub>2</sub> в сухом газе можно выразить следующим образом:

$$\frac{28 - 4,23x}{97 - 4,4764x} 97 = 1,5$$

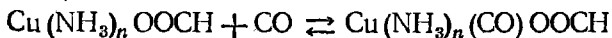
Отсюда необходимое количество воды для очистки 100 м<sup>3</sup> поступающего влажного газа должно составить:  $x = 6,37$  м<sup>3</sup>.

Состав газа на выходе из скруббера водной очистки токов:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
H <sub>2</sub> . . . . .	50 — 0,184 · 6,37 = 48,93	69,1
N <sub>2</sub> . . . . .	16 — 0,048 · 6,37 = 15,69	22,2
CO . . . . .	3 — 0,0144 · 6,37 = 2,99	4,2
CO <sub>2</sub> . . . . .	28 — 4,23 · 6,37 = 1,06	1,5
<hr/>		
Всего сухого газа . . . . .	68,67	97,0
H <sub>2</sub> O . . . . .	$\frac{3 \cdot 6,37}{97} = 2,12$	3,0
<hr/>		
Всего влажно- го газа . . . . .	70,79	100,0

### Очистка от окиси углерода

От окиси углерода газ очищают промывкой жидким азотом или поглощением CO аммиачными растворами закисных солей меди, которые образуют с окисью углерода комплексные соединения. Применяют муравьинокислую соль, взаимодействующую с CO по реакции:



При ~80 °C комплекс разрушается и раствор после охлаждения приобретает свои прежние поглотительные свойства.

Абсорбцию осуществляют при 0—30 °C под давлением (120—320) · 10<sup>5</sup> Па (120—320 атм), а регенерацию раствора при 78—79 °C при (1—2) · 10<sup>5</sup> Па (1—2 атм).

Поглотительную способность медно-аммиачного раствора можно определить по уравнению

$$V_{\text{CO}} = V_0 \frac{aP/1,013 \cdot 10^5}{1 + aP/1,013 \cdot 10^5} \quad (111.20)$$



где  $V_0$  — объем  $\text{CO}$ , который может связаться в комплексе 1 дм<sup>3</sup> раствора в соответствии с уравнением реакции, дм<sup>3</sup>;  
 $P$  — парциальное давление окиси углерода, Па;  
 $a$  — коэффициент, зависящий от температуры и вида абсорбента.

Для муравьинокислой меди (закисной)  $a$  имеет следующие значения:

$t, ^\circ\text{C}$ . . . . .	0	20	30	60	70	80
$a$ . . . . .	12,03	2,79	1,44	0,339	0,218	0,186

**Пример III.14.** На очистку конвертированного газа, содержащего 4% (об.)  $\text{CO}$ , поступает медно-аммиачный раствор следующего состава, г/дм<sup>3</sup>:

медь	аммиак	124
общая . . . . .	муравьиная кислота . . . . .	165
двухвалентная . . . . .		25

Температура раствора 0 °С, давление  $120 \cdot 10^5$  Па (120 атм). Определить количество оборотного раствора на 1000 м<sup>3</sup> газа (при н. у.), если степень использования раствора составляет 70%.

**Решение.** В 1000 м<sup>3</sup> газа содержится:  $1000 \cdot 0,04 = 40$  м<sup>3</sup> окиси углерода.

Парциальное давление  $\text{CO}$  при  $120 \cdot 10^5$  Па (120 атм) равно:

$$P_{\text{CO}} = 120 \cdot 0,04 = 4,86 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

При взаимодействии окиси углерода с аммиачным раствором муравьинокислой меди 1 г-ат  $\text{Cu (I)}$  (63,54 г) может поглощать 22,4 дм<sup>3</sup>  $\text{CO}$ , а (125—25) г  $\text{Cu (I)}$ , содержащиеся в растворе, поглощают:

$$\frac{(125 - 25) \cdot 22,4}{63,54} = 42,3 \text{ дм}^3 \text{ CO}$$

Определим реальную поглощательную способность раствора по формуле (III.20):

$$V_{\text{CO}} = 42,3 \frac{12,03 \cdot 4,86 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5}{1 + 12,03 \cdot 4,86 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5} = 41,6 \text{ м}^3$$

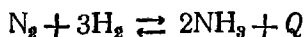
где  $a = 12,03$  при 0 °С.

Необходимое количество раствора для поглощения поступающей окиси углерода на 1000 м<sup>3</sup> газа при степени использования раствора 0,70 составит:

$$\frac{40}{41,6 \cdot 0,7} = 1,37 \text{ м}^3$$

## СИНТЕТИЧЕСКИЙ АММИАК

Из элементов аммиак получают по обратимой реакции:



Константа равновесия реакции может быть рассчитана по эмпирическому уравнению Ларсона и Поджа:

$$\lg \sqrt{K_p} = \lg \sqrt{\frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \\ + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-2} T^2 - J \quad (\text{IV.1})$$

Здесь  $P_{\text{N}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{NH}_3}$  — парциальные давления газов, атм; значения коэффициентов  $\beta$  и  $J$  зависят от общего давления:

P			
Па	атм	$\beta$	J
$10,13 \cdot 10^5$	10	0	1,993
$30,39 \cdot 10^5$	30	$3,4 \cdot 10^{-5}$	2,021
$50,65 \cdot 10^5$	50	$1,256 \cdot 10^{-4}$	2,090
$10,13 \cdot 10^6$	100	$1,256 \cdot 10^{-4}$	2,113
$30,39 \cdot 10^6$	300	$1,256 \cdot 10^{-4}$	2,206
$60,78 \cdot 10^6$	600	$1,0856 \cdot 10^{-3}$	3,059
$10,13 \cdot 10^7$	1000	$2,6833 \cdot 10^{-3}$	4,473

Равновесную концентрацию аммиака при синтезе его из эквимолекулярной азото-водородной смеси (АВС) можно определить по уравнению

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \sqrt{K_p}}{P} C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0 \quad (\text{IV.2})$$

где  $C_{\text{NH}_3}$  — концентрация аммиака при равновесии, % (об.);  
 $P$  — общее давление газа, атм.

Тепловой эффект реакции (в кДж/кмоль  $\text{NH}_3$ ) в зависимости от температуры и давления можно подсчитать по формуле:

$$Q = 38276,7 + \left( 2,278 + \frac{3513,7}{T} + \frac{1921,5 \cdot 10^6}{T^2} \right) P + \\ + 22,35T + 10,554 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,077 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (\text{IV.3})$$

Синтез аммиака проводят под давлением  $10^6$  Па ( $10^3$  атм) и  $450-500$  °С на железном катализаторе. Оптимально отношение  $N_2/N_2 = 3/1$ . Для обеспечения большой скорости процесса его ведут в условиях, когда достигаемая концентрация аммиака в газе значительно меньше равновесной. Концентрацию аммиака в динамических условиях можно определить [3, стр. 212] по формуле:

$$\frac{K_c}{W_1 P^{0,5}} = 0,5 (1-x) (1+x)^4 \ln \left[ 1 - \frac{x^2 (1-x_p)^4}{x_p^2 (1-x)^4} \right]$$

- где  $K_c$  — константа скорости реакции;  
 $P$  — давление в колонне синтеза, атм;  
 $W_1$  — объемная скорость газа на выходе из слоя катализатора, ч<sup>-1</sup>;  
 $x$  — мол. доля  $NH_3$  в смеси на выходе из слоя катализатора;  
 $x_p$  — равновесная мол. доля  $NH_3$  в смеси.

Приводим значения константы скорости реакции при различных температурах:

$t, ^\circ C$ . . . . .	425	450	475	500	525
$K_c \cdot 10^{-4}$ . . . . .	0,32	0,94	2,27	5,34	11,8

В зависимости от давления синтез аммиака проводят при следующих объемных скоростях:

$P$		$W_1, \text{ч}^{-1}$
Па	атм	
$30 \cdot 10^5$	300	15 000—30 000
$(450-500) \cdot 10^5$	450—500	50 000—60 000

Производительность катализатора, т. е. количество аммиака (в кг), снимаемого с  $1 \text{ м}^3$  катализатора в 1 ч [3, с. 214], можно определить по уравнению

$$g = 0,758 W_2 a \sigma \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}) \quad (\text{IV.4})$$

- где  $0,758$  — плотность газообразного аммиака, кг/м<sup>3</sup>;  
 $W_2$  — объемная скорость газа на входе в колонну, ч<sup>-1</sup>;  
 $a = \frac{A_1 - A_2}{100 + A_2} \cdot 100$  — количество вновь образовавшегося аммиака, % (об.);  
 $A_1$  и  $A_2$  — содержание  $NH_3$  на выходе и входе в колонну синтеза, % (об.);  
 $\sigma = \frac{100 + A_2}{100 + A_1}$  — уменьшение объема смеси вследствие реакции синтеза, доли единицы.

Содержание аммиака на выходе из колонны синтеза при  $475-500$  °С можно вычислить [3] по следующим эмпирическим уравнениям:

$$\begin{aligned} 300 \cdot 10^5 \text{ Па (300 атм)} \quad A_1 &= 302 W_1^{-0,278} \\ 860 \cdot 10^5 \text{ Па (850 атм)} \quad A_1 &= 445 W_1^{-0,26} \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

Необходимый объем катализатора в колонне

$$V_k = G/g$$

где  $G$  — заданная производительность колонны, кг  $\text{NH}_3$  в 1 ч.  
Кроме того

$$V_k = V_r \tau c$$

где  $V_r$  — секундный объем газа,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$\tau$  — время контакта, с;

$c$  — коэффициент запаса, равный 1,3—1,5.

Так как из-за обратимости реакций и недостижимости равновесных условий АВС не полностью перерабатывается в аммиак, то после выделения из нее образовавшегося аммиака она снова возвращается на контактирование, циркулируя в замкнутом цикле (рис. IV.1).

Накапливающиеся инертные газы (аргон, метан и др.) понижают парциальные давления водорода и азота и поэтому уменьшают выход аммиака. Их периодически частично удаляют из системы путем вывода из цикла синтеза части циркулирующего газа (продувочный газ). Для того, чтобы содержание инертных газов в циркулирующем газе не повышалось, количество их, выводимое в продувочным газом, должно быть равно их количеству, вводимому в цикл со свежей азотоводородной смесью. Количество продувочного газа может быть подсчитано [3, стр. 216] по формуле

$$V_{пр} = \frac{i_{св} V_{св} - I_p}{i_{ц}} \quad (IV.6)$$

где  $V_{пр}$  — объем продувочных газов на 1 т аммиака,  $\text{м}^3/\text{т}$ ;  
 $i_{св}$  и  $i_{ц}$  — содержание инертных газов в свежем и циркулирующем газе, % (об.);

$V_{св}$  — объем свежей АВС на 1 т аммиака,  $\text{м}^3$ ;

$I_p$  — объем инертных газов, растворенных в аммиаке,  $\text{м}^3$ .

Накопление инертных газов приводит к снижению содержания аммиака в газе после синтеза, а следовательно, к уменьшению производительности системы. Уменьшение концентрации аммиака в газе в зависимости от содержания инертных газов в цикле определяют [3, стр. 217] по уравнению

$$A_1 = A_0 - \gamma i_{ц} \quad (IV.7)$$

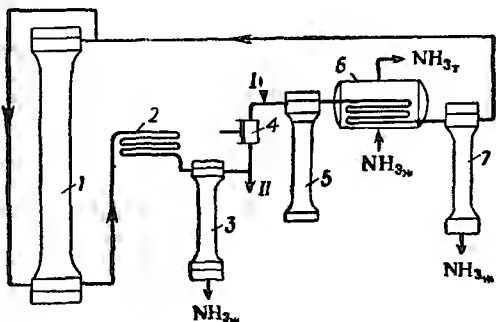


Рис. IV.1. Принципиальная схема агрегата синтеза аммиака под средним давлением:

1 — колонна синтеза; 2 — водяной холодильник; 3 — сепаратор; 4 — циркуляционный насос; 5 — фильтр; 6 — аммиачный конденсатор; 7 — сепаратор.

I — ввод свежего газа; II — продувочный газ.

где  $A_0$  — содержание  $\text{NH}_3$  в газе при работе на чистой АВС, % (об.);

$\gamma$  — эмпирический коэффициент; ниже приведены значения  $\gamma$  при различных объемных скоростях и температурах:

$W_1, \text{ м}^{-1}$	475	$t, \text{ }^\circ\text{C}$ 500	525
30 000	0,23	0,26	0,27
45 000	—	0,25	—
60 000	—	0,22	—

После колонны синтеза аммиак извлекают из циркулирующего газа конденсацией. В системах синтеза, работающих под давлением  $(250\text{—}300) \cdot 10^5$  Па (250—300 атм) этот процесс проводят в две ступени — сначала основное количество аммиака выделяют охлаждением газа в водяном холодильнике до 20—35 °С, а затем более глубокое выделение производят в конденсационной колонне и испарителе путем охлаждения газовой смеси испаряющимся жидким аммиаком. В системах, работающих под высоким давлением, ограничиваются одноступенчатой конденсацией аммиака в водяных конденсаторах.

Содержание аммиака в газе [в % (об.)] после конденсации можно определять по формуле ( $P$  — в атм):

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T} \quad (\text{IV.8})$$

Количество конденсирующегося аммиака (в пересчете на газ,  $\text{м}^3$ ) в холодильниках-конденсаторах вычисляют по уравнению

$$V_{\text{к}} = \frac{(A_1 - A_2) \cdot 100}{A_1(100 - A_2)} \quad (\text{IV.9})$$

где  $V_{\text{к}}$  — общее количество  $\text{NH}_3$  в газе,  $\text{м}^3$ ;  
 $A_1$  и  $A_2$  — содержание  $\text{NH}_3$  в газе соответственно на входе и на выходе из холодильника, % (об.).

**Пример IV.1.** Сколько выделится теплоты при синтезе аммиака (на 1000 кг продукта) и насколько повысилась бы температура газа на выходе из слоя катализатора, если бы процесс был адиабатическим? Синтез проводят при  $300 \cdot 10^5$  Па (300 атм), температура газа на входе 450 °С, содержание аммиака в поступающей газовой смеси 4% (об.), в выходящей — 16% (об.). Потерями синтез-газа на продувку и за счет растворения в жидком аммиаке, а также теплотерями можно пренебречь.

*Решение.* Количество теплоты, выделяющейся на 1 кмоль  $\text{NH}_3$ , определяем по формуле (IV.3), принимая ориентировочно за среднюю температуру синтеза 500 °С:

$$\begin{aligned} Q &= 38276,7 + \left( 2,278 + \frac{3513,7}{773} + \frac{1921,5 \cdot 10^6}{773^3} \right) \cdot 300 + \\ &+ 22,35 \cdot 773 + 10,554 \cdot 10^{-4} \cdot 773^2 - 7,077 \cdot 10^{-6} \cdot 773^3 = \\ &= 55\,670 \text{ кДж/кмоль } \text{NH}_3 \end{aligned}$$

На 1 т  $\text{NH}_3$  выделится теплоты:  $(1000/17) 55\,670 = 3\,281\,300$  кДж.

Количество синтез-газа, поступающего в колонну на 1000 кг  $\text{NH}_3$ , без учета потерь равно:

$$V = \frac{1000 \cdot 22,4 [100 + (16 - 4)]}{17(16 - 4)} = 12\,300 \text{ м}^3$$

Состав газа на входе в колонну:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
$\text{H}_2$	$12\,300 \left( \frac{100 - 4}{100} \right) \frac{3}{4} = 8858$	72,0
$\text{N}_2$	$12\,300 \left( \frac{100 - 4}{100} \right) \frac{1}{4} = 2950$	24,0
$\text{NH}_3$	$12\,300 \frac{4}{100} = 492$	4,0
Всего . . . . .		
	12 300	100

В результате реакции синтеза аммиака объем газовой смеси сокращается. Степень уменьшения объема:

$$\sigma = \frac{100 + A_2}{100 + A_1} = \frac{100 + 4}{100 + 16} = 0,896$$

Объем газа на выходе составит:  $12\,300 \cdot 0,896 = 11\,000$  м<sup>3</sup>.

Состав газа после синтеза:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
$\text{H}_2$	$11\,000 \frac{100 - 16}{100} \frac{3}{4} = 6930$	63
$\text{N}_2$	$11\,000 \frac{100 - 16}{100} \frac{1}{4} = 2310$	21
$\text{NH}_3$	$11\,000 \frac{16}{100} = 1760$	16
Всего . . . . .		
	11 000	100

Средняя теплоемкость этого газа при 650 °С:

$$C_{cp} = (0,63C_{\text{H}_2} + 0,21C_{\text{N}_2} + 0,16C_{\text{NH}_3}) = 0,63 \cdot 29,377 + 0,21 \cdot 30,389 + 0,16 \cdot 45,808 = 32,23 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}$$

Повышение температуры газа в адиабатических условиях за счет теплоты реакции

$$\frac{3\,281\,300 \cdot 22,4}{11\,000 \cdot 32,23} = 207 \text{ °C}$$

т. е. температура конечной газовой смеси равна:  $450 + 207 = 657$  °С.

На практике из слоя катализатора теплоту реакции используют для подогрева газовой смеси, поступающей на синтез; поэтому повышение температуры меньше приблизительно в 4—5 раз.

**Пример IV.2.** Найти необходимый объем катализатора для обеспечения производительности колонны синтеза 50 т аммиака в 1 ч. Содержание аммиака в поступающем в колонну газе 2,5% (об.). Синтез ведут под давлением  $300 \cdot 10^5$  Па (300 атм) при 475 °С. Объемная скорость газа  $W_1 = 20\,000$  ч<sup>-1</sup>.

*Решение.* Содержание аммиака в газе на выходе из колонны определяем по формуле (IV.5)

$$A_1 = 302 \cdot 20 \cdot 10^{-0.278} = 19,3\% \text{ (об.)}$$

Из-за старения катализатора, нестехиометричности АВС, а также других факторов, работа катализатора может ухудшиться, вследствие чего содержание аммиака уменьшится. Поэтому следует вводить поправку 0,7—0,8.

Концентрация  $\text{NH}_3$  в газе при поправке 0,8 равна:  $19,3 \cdot 0,8 = 15,4\%$  (об.).

Доля вновь образовавшегося аммиака в колонне:

$$a = \frac{15,4 - 2,5}{100 + 2,5} 100 = 13,20\% \text{ (об.)}$$

Степень сокращения объема газовой смеси за счет синтеза:

$$\sigma = \frac{100 + 2,5}{100 + 15,4} = 0,89$$

Производительность 1 м<sup>3</sup> катализатора определяем по формуле (IV.4):

$$g = 0,758 \cdot 20\,000 \cdot 0,132 \cdot 0,89 = 1780 \text{ кг } \text{NH}_3 / (\text{м}^3 \cdot \text{ч})$$

Необходимый объем катализатора составит:

$$V_k = (50 \cdot 1000) / 1780 = 28,1 \text{ м}^3$$

**Пример IV.3.** В цикле синтеза аммиака содержание инертных газов составляет 2% (об.). Синтез ведут при 500 °С и  $600 \cdot 10^5$  Па (600 атм). Объемная скорость 45 000 ч<sup>-1</sup>. Определить, насколько уменьшится концентрация аммиака в газе после колонны синтеза, если продувку вести так, чтобы содержание инертных газов в цикле повысилось до 8% (об.).

*Решение.* Константа равновесия реакции синтеза по формуле (IV.1) для заданных условий будет:

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{773} + 2,4943 \lg 773 + 1,0856 \cdot 10^{-3} \cdot 773 - \\ - 773^2 \cdot 1,8564 \cdot 10^{-7} - 3,059 = 2,191; \quad \sqrt{K_p} = 155$$

Пользуясь формулой (IV.2), находим равновесную концентрацию аммиака в газе для чистой стехиометрической АВС:

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \cdot 155}{600} C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0; \quad C_{\text{NH}_3} = 42,5\% \text{ (об.)}$$

Содержание аммиака в газе после колонны синтеза при наличии инертных газов находим по формуле (IV.7), % (об.):

$$2\% \text{ (об.) } A_1 = 42,5 - 0,25 \cdot 2 = 42$$

$$8\% \text{ (об.) } A_1 = 42,5 - 0,25 \cdot 8 = 40,5$$

Следовательно, в заданных условиях при наличии инертных газов уменьшение равновесного выхода аммиака составляет, %:

$$\text{при } 2\% \text{ (об.) } \frac{42,5 - 42}{42,5} \cdot 100 = 1,17$$

$$\text{при } 8\% \text{ (об.) } \frac{42,5 - 40,5}{42,5} \cdot 100 = 4,7$$

**Пример IV.4.** Расход свежей АВС, содержащей 0,2% (об.)  $\text{CH}_4$ , составляет  $2800 \text{ м}^3$  на 1 т  $\text{NH}_3$ . Содержание метана в циркулирующем газе поддерживается не выше 3% (об.). Температура конденсации аммиака  $20^\circ\text{C}$ , общее давление при конденсации  $\text{NH}_3$   $300 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (300 атм). Определить количество продувочных газов.

*Решение.* Растворимость метана в жидком аммиаке можно определить по формуле

$$y = \frac{kP_{\text{CH}_4}}{1,013 \cdot 10^5}$$

где  $y$  — количество  $\text{CH}_4$ , растворяющееся в 1 т жидкого  $\text{NH}_3$ ,  $\text{м}^3$ ;

$P_{\text{CH}_4}$  — парциальное давление  $\text{CH}_4$  в циркулирующей смеси, Па;

$k$  — коэффициент растворимости.

Значения  $k$  при разных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	...	-10	0	10	20	25	3
$k$	...	0,15	0,19	0,22	0,256	0,311	0,357

Следовательно:

$$y = \frac{0,256 \cdot 0,03 \cdot 303 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 2,3 \text{ м}^3$$

Объем продувочных газов на 1 т  $\text{NH}_3$  находим по формуле (IV.6):

$$V_{\text{пр}} = \frac{i_{\text{св}} V_{\text{св}} - I_{\text{р}}}{i_{\text{ц}}} = \frac{0,002 \cdot 2800 - 2,3}{0,03} = 110 \text{ м}^3$$

**Пример IV.5.** Производительность колонны синтеза аммиака 60 т/ч. Производительность катализатора  $1400 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ . Объемная скорость газа на входе в колонну  $20\,000 \text{ ч}^{-1}$ . Содержание аммиака в газе до колонны синтеза составляет 3% (об.), после колонны 15% (об.). Давление в водяном конденсаторе  $295 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (295 атм). Определить производительность конденсатора по жидкому аммиаку.

*Решение.* Объем катализатора в колонне:

$$V_{\text{к}} = (60 \cdot 1000) / 1400 = 42,9 \text{ м}^3.$$



Часовой расход газа перед колонной синтеза:  $V = W V_K = 20\,000 \cdot 42,9 = 858\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Содержание аммиака в газе после водяного конденсатора составит в соответствии с уравнением (IV.8):

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{295}} - \frac{1099,544}{273 + 30} = 0,9046;$$

$$C_{\text{NH}_3} = 8,03\% \text{ (об.)}$$

Сокращение объема газовой смеси за счет реакции синтеза:

$$\sigma = \frac{100 + 3}{100 + 15} = 0,895$$

С шее количество аммиака в газе на входе в холодильничек-конденсатор:

$$V = \frac{858\,000 \cdot 0,895 \cdot 15}{100} = 115\,000 \text{ м}^3$$

По уравнению (IV.9) количество конденсирующегося аммиака в холодильнике равно:

$$V_K = V \frac{(A_1 - A_2) \cdot 100}{A_1 (100 - A_2)} = 115\,000 \frac{(15 - 8,03) \cdot 100}{15 (100 - 8,03)} = 58\,100 \text{ м}^3$$

Производительность водяного конденсатора:  $(58\,100 \cdot 17) / (22,4 \cdot 1000) = 44,1 \text{ т/ч жидкого NH}_3$ .

**Пример IV.6.** Составить материальный баланс и программу расчета для ЭВМ на языке Алгол-60 цикла синтеза аммиака, технологическая схема которого изображена на рис. IV.1. Синтез ведут под давлением  $304 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (300 атм) при  $500^\circ\text{C}$ . Состав свежего газа:  $\text{H}_2$  — 74,85%;  $\text{N}_2$  — 24,95%; инертных газов\* — 0,2% (об.). Содержание инертных газов в продувочном газе не более 3,0% (об.). Степень достижения равновесных условий 0,60. В водяном конденсаторе газ охлаждается до  $30^\circ\text{C}$ , а в аммиачном испарителе до  $-5^\circ\text{C}$ . Давление в конденсационной колонне  $310 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (306 атм).

*Решение.*

**М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с**

Расчет ведем на  $1000 \text{ м}^3$  свежей АВС.

В цикл синтеза поступает, кмоль:

$\text{H}_2$ . . . . .	$748,5/22,4 = 33,42$
$\text{N}_2$ . . . . .	$249,5/22,4 = 11,14$
$\text{CH}_4$ . . . . .	$2/22,4 = 0,09$
Всего . . . . .	44,65

Введем обозначения:

$u$  — количество  $\text{NH}_3$ , получаемого в конденсаторах, кмоль;

$v$  — количество  $\text{NH}_3$ , сконденсированного в водяном конденсаторе, кмоль;

\* Для упрощения условно принимаем, что они состоят только из  $\text{CH}_4$ .

$w$  — количество циркулирующих  $H_2 + N_2$ , кмоль;  
 $x$  — количество  $NH_3$ , находящегося в цикле, кмоль;  
 $y$  — количество  $CH_4$ , находящегося в цикле, кмоль;  
 $z$  — количество  $H_2 + N_2$ , выводимое с продувочными газами, кмоль.

Все количество поступающего со свежей ABC метана (инертных газов) должно выводиться из цикла с продувочными газами. Продувочные газы содержат водород, азот, метан:  $z + 0,09$  кмоль.

Продувочные газы выводятся после водяного конденсатора, поэтому они насыщены аммиаком при  $30^\circ C$ , концентрацию которого определяем по формуле (IV.8):

$$\lg C_{NH_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{V^{300}} - \frac{1099,544}{273 + 300} = 0,908; C_{NH_3} = 8,1\% \text{ (об.)}$$

Количество аммиака, уходящее с продувочными газами:

$$\frac{(z + 0,09) \cdot 8,1}{100 - 8,1} = 0,0883z + 0,00794$$

Общее количество продувочных газов:

$$z + 0,09 + 0,0883z + 0,00794 = 1,0883z + 0,09794$$

Так как содержание метана после водяного конденсатора в газе составляет 3% (об.) (то же, что и в продувочном газе), то можно записать:

$$\frac{0,09}{1,0883z + 0,09794} = 0,03$$

откуда  $z = 1,86$  кмоль.

Общее количество продувочных газов:

$$1,0883 \cdot 1,86 + 0,09794 = 2,12 \text{ кмоль}$$

Количество аммиака, удаляемого с продувочными газами:  $0,0883 \cdot 1,86 + 0,00794 = 0,172$  кмоль.

Часть ABC растворяется в жидком аммиаке, выводимом после водяного и аммиачного конденсаторов. Растворением метана пренебрегаем из-за весьма малого его количества.

В  $1 \text{ м}^3$  жидкого  $NH_3$  растворяется при  $30^\circ C$  в пересчете на н. у.:

$$H_2 \quad 0,07 \frac{3}{4} (1 - 0,03 - 0,081) \frac{304 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^6} = 14,0 \text{ м}^3$$

$$N_2 \quad 0,075 \frac{1}{4} (1 - 0,03 - 0,081) \frac{304 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^6} = 5,0 \text{ м}^3$$

где 0,03 и 0,081 — содержание метана и аммиака в газовой смеси, об. доли;

0,07 и 0,075 — растворимости  $H_2$  и  $N_2$  в  $\text{м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  жидкого аммиака при  $30^\circ C$  и 1 атм.

При  $-5^{\circ}\text{C}$  в аммиачном конденсаторе растворяется в  $1 \text{ м}^3$  жидкого аммиака

$$\text{H}_2 \quad 0,043 \frac{3}{4} (1 - 0,03 - 0,0262) \frac{310 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 9,3 \text{ м}^3$$

$$\text{N}_2 \quad 0,048 \frac{1}{4} (1 - 0,03 - 0,0262) \frac{310 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 3,47 \text{ м}^3$$

где 0,043 и 0,048 — растворимости  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  при  $-5^{\circ}\text{C}$ ;

0,0262 — содержание аммиака (об. доли) в газе после аммиачного испарителя при  $-5^{\circ}\text{C}$ , найденное по формуле

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{310 \cdot 10^5 / 1,013 \cdot 10^5}} - \frac{1099,54}{273 - 5} = 0,4186;$$

$$C_{\text{NH}_3} = 2,62\% \text{ (об.)}$$

В  $1 \text{ кмоль}$   $\text{NH}_3$  растворяется, кмоль:

$\text{H}_2$ . . . . .	$(14 \cdot 17) / (22,4 \cdot 595) = 0,018$
$\text{N}_2$ . . . . .	$(5 \cdot 17) / (22,4 \cdot 595) = 0,0065$
Всего . . .	
	0,0245

где 595 — плотность жидкого  $\text{NH}_3$  при  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кг/м}^3$ .

При  $-5^{\circ}\text{C}$  в  $1 \text{ кмоль}$   $\text{NH}_3$  растворяется, кмоль:

$\text{H}_2$ . . . . .	$(9,3 \cdot 17) / (22,4 \cdot 645) = 0,011$
$\text{N}_2$ . . . . .	$(3,47 \cdot 17) / (22,4 \cdot 645) = 0,0041$
Всего . . . . .	
	0,0151

где 645 — плотность жидкого  $\text{NH}_3$  при  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кг/м}^3$ .

Количество  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , растворяющееся в жидком аммиаке, кмоль:

в водяном конденсаторе  $v = 0,0245$   
 в аммиачном конденсаторе  $(u - v) = 0,0151$

Количество газовой смеси (в кмоль) на выходе из колонны синтеза равно сумме  $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{CH}_4$ , находящихся постоянно в цикле, плюс образовавшийся аммиак в колонне, плюс продувочные газы и  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ , растворившиеся в жидком аммиаке в водяном конденсаторе, т. е.

$$w + x + y + u + 1,0883z + 0,09794 + 0,0245v$$

В этой смеси находится аммиака, в кмоль:

$$x + u + 0,0883z + 0,00794$$

Концентрация аммиака в газе, в об. долях:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{x + u + 0,0883z + 0,00794}{w + x + y + u + 1,0883z + 0,09794 + 0,0245v} \quad (1)$$

Содержание аммиака после колонны синтеза определяем по формуле (IV.2). Для этого находим значение  $\sqrt{K_p}$  при 500 °C по уравнению (IV.1):

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{773} + 2,4943 \lg 773 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot 773 - \\ - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 773^2 - 2,206 \\ \sqrt{K_p} = 201$$

Решая уравнение

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \cdot 201}{300} C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0$$

находим  $C_{\text{NH}_3} = 26,2\%$  (об.).

Так как по условию равновесие достигается на 0,6, то действительная концентрация  $\text{NH}_3$  в газе равна:

$$C_{\text{NH}_3} = 26,2 \cdot 0,6 = 15,7\% \text{ (об.)}$$

Подставляя в уравнение (1) значение  $C_{\text{NH}_3} = 0,157$  и  $z = 1,86$ , находим

$$\frac{x + u + 0,0883 \cdot 1,86 + 0,00794}{w + x + y + u + 1,0883 \cdot 1,86 + 0,09794 + 0,0245v} = 0,157$$

или:

$$0,843(x + u) - 0,157(w + y) - 0,00385v - 0,161 = 0 \quad (2)$$

После водяного конденсатора и сепаратора количество газовой смеси уменьшится вследствие отделения части аммиака и растворенных в нем  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  и составит, кмоль:

$$w + x + y + u + 1,0883z + 0,09794 - v - 0,0245v$$

или:

$$w + x + y + u + 2,12 - 1,0245v$$

В этой смеси находится аммиака

$$u - v + x + 0,0883z + 0,00794$$

или:

$$u - v + x + 0,172$$

Это составляет в соответствии с предыдущим 8,1% (об.)  $\text{NH}_3$ . Следовательно, можно записать

$$\frac{u - v + x + 0,172}{w + x + y + u + 2,12 - 1,0245v} = 0,081$$

или:

$$0,919(u + x) - 0,081(w + y) - 0,0917v = 0 \quad (3)$$

Перед циркуляционным компрессором, т. е. после продувки, количество газовой смеси составит, кмоль:

$$w + x + y + u - v$$

В этой смеси, в соответствии с условием задачи, содержится  $y$  (в кмоль)  $\text{CH}_4$ , что составляет 3% (об.). Следовательно,

$$\frac{y}{w+x+u+y-v} = 0,03$$

или:

$$w+x+u-v-32,3y=0 \quad (4)$$

После циркуляционного компрессора к газовой смеси прибавляют свежую АВС в количестве 44,65 кмоль; общее количество газа составит, кмоль:

$$w+x+y+u-v+44,65$$

В аммиачном конденсаторе выделяется  $(u-v)$  кмоль  $\text{NH}_3$ , в котором растворено 0,0151  $(u-v)$  кмоль азота и водорода. В связи с этим, после аммиачного конденсатора (или, что то же, на входе в колонну синтеза) количество газа равно, кмоль:

$$w+x+y+44,65-0,0151(u-v)$$

Ранее было найдено, что содержание аммиака в этой смеси составляет 2,62% (об.). Следовательно,

$$\frac{x}{w+x+y+44,65-0,0151(u-v)} = 0,0262$$

или:

$$w+y-0,0151(u-v)-37,2x+44,65=0$$

При образовании  $\text{NH}_3$  в колонне синтеза количество смеси уменьшается на  $u+0,172$  кмоль, следовательно, из колонны синтеза выходит газа, кмоль

$$w+x+y+44,65-0,0151(u-v)-u-0,172$$

где 0,172 — количество аммиака в продувочных газах, кмоль.

С другой стороны, ранее было найдено, что количество газа после колонны синтеза составляет, кмоль:

$$w+x+y+u+1,0883z+0,09794+0,0245v$$

Приравнивая оба выражения значений количества газа после колонны синтеза, получим:

$$42,36-2,0151u-0,0094v=0 \quad (5)$$

Решая систему полученных уравнений (2) — (5), находим, в кмоль:

$$u=20,96; \quad y=4,5$$

$$v=13,55; \quad x=4,94$$

$$w=134$$

Однако, решение системы линейных алгебраических уравнений высокого порядка (выше четвертого) представляет собой весьма

трудоемкую задачу; поэтому его целесообразно проводить с помощью ЭВМ с использованием стандартных программ (см. далее).

В колонну синтеза поступает газа, кмоль:

$$\begin{aligned} w + x + y + 44,65 - 0,0151(u - v) = \\ = 134 + 4,94 + 44,65 - 0,0151(20,96 - 13,55) = 187,98 \end{aligned}$$

Из них:

		кмоль	% (об.)
NH <sub>3</sub>	.....	4,94	2,62
CH <sub>4</sub>	.....	4,5 + 0,09 = 4,59	2,44
H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	..... 187,98 - (4,94 + 4,59) = 178,45		

Количество газа на выходе из колонны, кмоль:

$$\begin{aligned} w + x + y + 44,65 - 0,0151(u - v) - u - 0,172 = 134 + 4,94 + \\ + 4,5 + 44,65 - 0,0151(20,96 - 13,55) - 20,96 - 0,172 = 166,85 \end{aligned}$$

Из них:

		кмоль	% (об.)
NH <sub>3</sub>	.....	4,94 + 20,96 + 0,172 = 26,072	15,7
CH <sub>4</sub>	.....	4,59	2,75
H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	..... 166,85 - (26,072 + 4,59) = 136,188		

Конденсируется аммиака, кмоль:

в водяном конденсаторе		13,55
в аммиачном конденсаторе	20,96 - 13,55 =	7,41

В жидком аммиаке растворяется АВС, кмоль:

в водяном конденсаторе	0,0245 · 13,55 =	0,33
в аммиачном конденсаторе	0,0151 · 7,41 =	0,11

Превращается АВС:

$$44,65 - 1,86 - 0,33 - 0,11 - 0,09 = 42,26 \text{ кмоль}$$

Составляем материальный баланс цикла синтеза аммиака (на 1000 м<sup>3</sup> исходного газа):

Компонент	Статья	Приход, кмоль	Расход, кмоль
H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	вводится со свежей АВС	44,65	—
	выводится из цикла с продувочными газами	—	1,86
	растворяется в жидком аммиаке		
	в водяном конденсаторе	—	0,33
	в аммиачном конденсаторе	—	0,11
	циркулирует в системе	134,00	134,00
	превращается в аммиак		42,26
	<hr/>		
	Всего	178,65	178,56
NH <sub>3</sub>	образуется в колонне	21,13	—
	выделяется в сепараторе		
	водяного холодильника	—	13,55
	аммиачного холодильника	—	7,41

	выводится с продувочными газами	—	0,172
	циркулирует в системе . . . . .	4,94	4,94
	<b>Всего . . .</b>	<b>26,07</b>	<b>26,072</b>
CH <sub>4</sub>	вводится с АВС . . . . .	0,09	—
	циркулирует в системе . . . . .	4,50	4,50
	выводится с продувочными газами	—	0,09
	<b>Всего . . .</b>	<b>4,59</b>	<b>4,59</b>

Итак, образуется всего 21,13 кмоль NH<sub>3</sub>, из которых 20,96 кмоль выводится в виде продукта, а 0,172 кмоль теряется в продувочными газами. Потери NH<sub>3</sub> от полученного составляют:  $(0,172/21,13) \cdot 100 = 8,15\%$ .

Из 1000 м<sup>3</sup> исходного газа в аммиак превращается 42,26 кмоль H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, что составляет от поступившей АВС (за вычетом метана):  $(42,26/44,56) \cdot 100 = 95\%$ .

На получение товарного аммиака расходуется АВС:

$$20,96 \cdot 2 = 41,92 \text{ кмоль}; \quad (41,92/44,56) \cdot 100 = 94\%$$

Теряется АВС:

на продувку  $(1,86/44,56) \cdot 100 = 4,2\%$

на образование аммиака, удаляемого в продувочными газами —

$$[(0,172 \cdot 2)/44,56] \cdot 100 = 0,8\%$$

растворяется в жидком аммиаке —

$$(0,44/44,56) \cdot 100 = 1\%$$

$$\text{Всего . . . } 6\%$$

На получение 1000 кг NH<sub>3</sub> требуется исходной АВС:

$$(1000 \cdot 1000)/(20,96 \cdot 17) = 2800 \text{ м}^3$$

#### ПРОГРАММА РАСЧЕТА НА ЯЗЫКЕ АЛГОЛ-60\*

Перед тем, как составлять программу расчета на входном языке ЭВМ необходимо записать алгоритм решения задачи в виде методики расчета. Последняя в общем виде должна отражать процесс преобразования исходных данных в искомые результаты.

Приводим пример записи алгоритма расчета материального баланса цикла синтеза аммиака на языке Алгол-60. Алгоритм, записанный на этом языке, представляет собой программу для ЭВМ\*\*. Каждый оператор в программе помечен меткой (M1, M2 и т. д.), номер которой равен номеру соответствующего пункта в примере расчета. Если выполнение пункта в программе обеспечивается несколькими операторами, то меткой отмечен только первый из них. Это позволяет сопоставить любой пункт расчета в соответствующими операторами программы.

\* В составлении Программ примеров IV.6, V.1 и V.24 принимал участие С. Г. Майоркин.

\*\* Краткое изложение языка Алгол-60 приведено в *Приложении* (стр. 469).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА  
(ТРАДИЦИОННАЯ ФОРМА ЗАПИСИ АЛГОРИТМА)

1. Вычисляем поступающие в цикл синтеза массы водорода, азота и метана, в кмоль:

$$A_{H_2} = (v_{H_2}/22,4) \cdot 10; \quad A_{N_2} = (v_{N_2}/22,4) \cdot 10; \quad A_{CH_4} = (v_{CH_4}/22,4) \cdot 10$$

2. Вычисляем общую массу газов, поступающих в цикл синтеза:

$$A = A_{H_2} + A_{N_2} + A_{CH_4}$$

3. Вычисляем концентрацию аммиака в продувочном газе:

$$\lg C_{NH_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,54}{273 + t_6} = \xi$$

$$C_{NH_3} = 10^\xi$$

4. Определяем выводимые с продувочными газами массы водорода и азота. Поскольку все количество метана, поступающего со свежей АВС, должно выводиться из цикла с продувочными газами, общее количество выводимых с продувочными газами водорода, азота и метана можно определить выражением:

$$z + A_{CH_4}$$

Тогда количество аммиака, уходящее с продувочными газами, определяется соотношением:

$$B_{NH_3} = \frac{(z + A_{CH_4}) C_{NH_3}}{100 - C_{NH_3}}$$

Общее количество продувочных газов равно:

$$B = z + A_{CH_4} + \frac{(z + A_{CH_4}) C_{NH_3}}{100 - C_{NH_3}}$$

Поскольку при постановке задачи было определено, что содержание метана в продувочном газе должно быть не более  $M_n\%$ , можно записать:

$$0,01M_n = \frac{A_{CH_4}}{\frac{(z + A_{CH_4}) C_{NH_3}}{100 - C_{NH_3}} + z + A_{CH_4}}$$

Отсюда получаем формулу для вычисления  $z$ :

$$z = \frac{A_{CH_4} (100 - C_{NH_3})}{M_n} - A_{CH_4}$$

5. По формуле, полученной в п. 4, вычисляем  $z$ .



6. Вычисляем количество аммиака, удаляемое в продувочными газами

$$B_{\text{NH}_3} = \frac{(z + A_{\text{CH}_4}) C_{\text{NH}_3}}{100 - C_{\text{NH}_3}}$$

и общее количество продувочных газов:

$$B = z + A_{\text{CH}_4} + B_{\text{NH}_3}$$

7. Вычисляем объемы водорода и азота, растворяющиеся в 1 м<sup>3</sup> жидкого аммиака в водяном конденсаторе:

$$D_{\text{H}_2} = 0,07 \frac{(1 - 0,01M_{\text{H}_2} - 0,01C_{\text{NH}_3}) \cdot 3}{4} P$$

$$D_{\text{N}_2} = 0,075 \frac{1 - 0,01M_{\text{H}_2} - 0,01C_{\text{NH}_3}}{4} P$$

Здесь 0,07 и 0,075 — растворимости водорода и азота, в м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> жидкого аммиака, при 30 °С и давлении 1·10<sup>5</sup> Па (1 атм).

8. Вычисляем массы водорода и азота, растворяющиеся в 1 кмоль жидкого аммиака в водяном холодильнике:

$$G_{\text{H}_2} = \frac{D_{\text{H}_2} \cdot 17}{22,4 \cdot 595}; \quad G_{\text{N}_2} = \frac{D_{\text{N}_2} \cdot 17}{22,4 \cdot 595}$$

Здесь 595 — плотность жидкого аммиака при 30 °С (в кг/м<sup>3</sup>).

9. Вычисляем суммарную массу водорода и азота, растворяющихся в 1 кмоль жидкого аммиака в водяном холодильнике:

$$G_v = G_{\text{H}_2} + G_{\text{N}_2}$$

10. Вычисляем содержание аммиака в газе после аммиачного испарителя:

$$\lg C_{\text{NH}_3}^a = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P_a}} - \frac{1099,54}{273 + t_a} = \alpha$$

$$C_{\text{NH}_3}^a = 10^\alpha \%$$

11. Вычисляем объемы водорода и азота, растворяющихся в 1 м<sup>3</sup> жидкого аммиака в аммиачном конденсаторе:

$$E_{\text{H}_2} = 0,043 \frac{3}{4} (1 - 0,01M_{\text{H}_2} - 0,01C_{\text{NH}_3}^a) P_a$$

$$E_{\text{N}_2} = 0,048 \frac{1}{4} (1 - 0,01M_{\text{H}_2} - 0,01C_{\text{NH}_3}^a) P_a$$

12. Вычисляем массы водорода и азота, растворяющихся в 1 кмоль жидкого аммиака в аммиачном холодильнике:

$$F_{\text{H}_2} = \frac{E_{\text{H}_2} \cdot 17}{22,4 \cdot 645}; \quad F_{\text{N}_2} = \frac{E_{\text{N}_2} \cdot 17}{22,4 \cdot 645}$$

Здесь 645 — плотность жидкого аммиака при -5 °С (в кг/м<sup>3</sup>).

13. Вычисляем общую массу водорода и азота, растворяющихся в 1 кмоль жидкого аммиака в аммиачном холодильнике:

$$F_a = F_{H_2} + F_{N_2}$$

14. Вычисляем константу равновесия основной реакции синтеза аммиака:

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{273 + t_c} + 2,4943 \lg (273 + t_c) + 1,256 \cdot 10^{-4} (273 + t_c) - 1,8564 \cdot 10^{-2} (273 + t_c)^2 - 2,206 = \gamma$$

$$K_p = 10^{2\gamma}$$

15. Вычисляем равновесную концентрацию аммиака в колонне синтеза как корень уравнения:

$$(C_{NH_3}^k)^2 - 200 (C_{NH_3}^k) - \frac{308 \sqrt{K_p}}{P} C_{NH_3}^k + 10^4 = 0$$

$$(C_{NH_3}^k)^2 - \left(200 + \frac{308 \sqrt{K_p}}{P}\right) C_{NH_3}^k + 10^4 = 0$$

$$C_{NH_3}^k = \left(200 + \frac{308 \sqrt{K_p}}{P}\right) \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(200 + \frac{308 \sqrt{K_p}}{P}\right)^2 - 4 \cdot 10^4}$$

16. Вычисляем реальную концентрацию аммиака в газе на выходе из колонны синтеза:

$$C_{NH_3}^p = 0,01 R_y C_{NH_3}^k, \%$$

(где  $R_y$  — степень достижения равновесных условий).

17. Далее переходим к составлению системы уравнений для вычисления значений переменных  $w, v, \omega, x, y$ . Переменная  $C_{NH_3}^p$ , значение которой было вычислено в п. 16, позволяет связать общее количество газовой смеси на выходе из колонны синтеза

$$w + x + y + u + B + G_v \quad (*)$$

с количеством аммиака, находящимся в этой смеси. Это количество определяется выражением:

$$x + u + B_{NH_3}$$

Таким образом:

$$0,01 C_{NH_3}^p = \frac{x + u + B_{NH_3}}{w + x + y + u + B + G_v} \quad (1)$$

Формула (1) представляет собой первое уравнение составляемой системы.

Переменная  $C_{NH_3}$  (концентрация аммиака в продувочном газе), значение которой было вычислено в п. 3, позволяет связать количество газовой смеси после сепаратора

$$w + x + y + u + B - v(1 + G_v)$$

е количеством аммиака, находящимся в этой газовой смеси; это последнее количество определяется выражением:

$$u - v + x + B_{\text{NH}_3}$$

Итак:

$$0,01C_{\text{NH}_3} = \frac{u - v + x + B_{\text{NH}_3}}{w + x + y + u + B - v(1 + G_v)} \quad (\text{II})$$

Формула (II) представляет собой второе уравнение составляемой системы.

Перед циркуляционным компрессором, т. е. после продувки, количество газовой смеси составляет, кмоль:

$$w + x + y + u - v$$

Содержание метана в этой смеси в соответствии с условием задачи равно  $M_{\text{H}_2}$ , что позволяет записать:

$$\frac{y}{w + x + y + u - v} = 0,01M_{\text{H}_2} \quad (\text{III})$$

Таким образом, мы получили третье уравнение составляемой системы.

После циркуляционного компрессора к газовой системе добавляют свежую АВС; в результате этого общее количество смеси становится равным:

$$w + x + y + u - v + A$$

Масса аммиака, выделяющаяся в аммиачном конденсаторе, определяется выражением:

$$u - v$$

В этой массе растворено  $F_a(u - v)$  азота и водорода. Количество газа после аммиачного конденсатора определяется выражением:

$$w + x + y + A - F_a(u - v)$$

В п. 10 была вычислена  $C_{\text{NH}_3}^a$ , определяющая содержание аммиака в газе после аммиачного испарителя. Это позволяет записать четвертое уравнение составляемой системы:

$$C_{\text{NH}_3}^a = \frac{x}{w + x + y + A - F_a(u - v)} \quad (\text{IV})$$

Количество газовой смеси на выходе из колонны синтеза можно определить выражением:

$$w + x + y + A - F_a(u - v) - u - B_{\text{NH}_3}$$

С другой стороны формулой (\*) было определено, что масса газа после колонны синтеза составляет:

$$w + x + y + u + B + G_v v$$

Это позволяет получить пятое уравнение составляющей системы:

$$\begin{aligned} \omega + x + y + A - F_a(u - v) - u - B_{\text{NH}_3} &= \\ &= \omega + x + y + u + B + G_v v \\ A - F_a(u - v) - B_{\text{NH}_3} &= 2u + B + G_v v \end{aligned} \quad (\text{V})$$

Преобразуем полученные уравнения и запишем их в виде системы. Первое уравнение:

$$\begin{aligned} C_{\text{NH}_3}^p \omega + C_{\text{NH}_3}^p x + C_{\text{NH}_3}^p y + C_{\text{NH}_3}^p u + C_{\text{NH}_3}^p B + \\ + C_{\text{NH}_3}^p G_v v = x + u + B_{\text{NH}_3} \\ (C_{\text{NH}_3}^p - 1)x + C_{\text{NH}_3}^p y + (C_{\text{NH}_3}^p - 1)u + C_{\text{NH}_3}^p G_v v + \\ + C_{\text{NH}_3}^p \omega = B_{\text{NH}_3} - C_{\text{NH}_3}^p B \end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} L_{11} = 1 - C_{\text{NH}_3}^p; \quad L_{12} = -C_{\text{NH}_3}^p; \quad L_{13} = 1 - C_{\text{NH}_3}^p \\ L_{14} = -C_{\text{NH}_3}^p G_v; \quad L_{15} = -C_{\text{NH}_3}^p; \quad S_{v1} = C_{\text{NH}_3}^p B - B_{\text{NH}_3} \end{aligned}$$

Запишем первое уравнение системы с учетом введенных обозначений:

$$L_{11}x + L_{12}y + L_{13}u + L_{14}v + L_{15}\omega = S_{v1} \quad (1)$$

Преобразуем уравнение (II), выразив  $C_{\text{NH}_3}$  в долях единицы:

$$\begin{aligned} C_{\text{NH}_3} \omega + C_{\text{NH}_3} x + C_{\text{NH}_3} y + C_{\text{NH}_3} u + C_{\text{NH}_3} B - C_{\text{NH}_3} (1 + G_v) v = \\ = u - v + x + B_{\text{NH}_3} \\ (C_{\text{NH}_3} - 1)x + C_{\text{NH}_3} y + (C_{\text{NH}_3} - 1)u + \\ + [-C_{\text{NH}_3} (1 + G_v) + 1]v + C_{\text{NH}_3} \omega = B_{\text{NH}_3} - C_{\text{NH}_3} B \end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} L_{21} = 1 - C_{\text{NH}_3}; \quad L_{22} = -C_{\text{NH}_3}; \quad L_{23} = 1 - C_{\text{NH}_3} \\ L_{24} = C_{\text{NH}_3} (C_{\text{NH}_3} + G_v) - 1; \quad L_{25} = -C_{\text{NH}_3} \\ S_{v2} = C_{\text{NH}_3} B - B_{\text{NH}_3} \end{aligned}$$

Запишем второе уравнение системы с учетом введенных обозначений:

$$L_{21}x + L_{22}y + L_{23}u + L_{24}v + L_{25}\omega = S_{v2} \quad (2)$$

Преобразуем уравнение (III):

$$\begin{aligned} 100y = M_n \omega + M_n x + M_n y + M_n u - M_n v \\ M_n x + (M_n - 100)y + M_n u - M_n v + M_n \omega = 0 \end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} L_{31} = 1; \quad L_{32} = 1 - \frac{100}{M_n}; \quad L_{33} = 1; \quad L_{34} = -1 \\ L_{35} = 1; \quad S_{v3} = 0 \end{aligned}$$

Запишем уравнение (3):

$$L_{31}x + L_{32}y + L_{33}u + L_{34}v + L_{35}w = S_{v3} \quad (3)$$

Преобразуем уравнение (IV):

$$C_{NH_3}^a w + C_{NH_3}^a x + C_{NH_3}^a y + C_{NH_3}^a A - C_{NH_3}^a F_a u + C_{NH_3}^a F_a v = 100x \\ (C_{NH_3}^a - 100)x + C_{NH_3}^a y - C_{NH_3}^a F_a u + C_{NH_3}^a F_a v + C_{NH_3}^a w = -C_{NH_3}^a A$$

Введем обозначения, разделив обе части уравнения на  $C_{NH_3}^a$ ,

$$L_{41} = 1 - \frac{100}{C_{NH_3}^a}; \quad L_{42} = 1; \quad L_{43} = -F_a$$

$$L_{44} = F_a; \quad L_{45} = 1; \quad S_{v4} = -A$$

С учетом этих обозначений записываем четвертое уравнение системы:

$$L_{41}x + L_{42}y + L_{43}u + L_{44}v + L_{45}w = S_{v4} \quad (4)$$

Преобразуем уравнение (V):

$$A - F_a u + F_a v - B_{NH_3} = 2u + B + G_v v$$

$$-(F_a + 2)u + (F_a - G_v)v = B + B_{NH_3} - A$$

$$0 \cdot x + 0 \cdot y - (F_a + 2)u + (F_a - G_v)v + 0 \cdot w = B + B_{NH_3} - A$$

Введем обозначения:

$$L_{51} = 0; \quad L_{52} = 0; \quad L_{53} = F_a + 2; \quad L_{54} = G_v - F_a$$

$$L_{55} = 0; \quad S_{v5} = A - B - B_{NH_3}$$

Пятое уравнение составляемой системы в соответствии с введенными обозначениями принимает вид:

$$L_{51}x + L_{52}y + L_{53}u + L_{54}v + L_{55}w = S_{v5} \quad (5)$$

Вся система имеет стандартный вид системы пяти линейных алгебраических уравнений с пятью неизвестными:

$$L_{11}x + L_{12}y + L_{13}u + L_{14}v + L_{15}w = S_{v1}$$

$$L_{21}x + L_{22}y + L_{23}u + L_{24}v + L_{25}w = S_{v2}$$

$$L_{31}x + L_{32}y + L_{33}u + L_{34}v + L_{35}w = S_{v3}$$

$$L_{41}x + L_{42}y + L_{43}u + L_{44}v + L_{45}w = S_{v4}$$

$$L_{51}x + L_{52}y + L_{53}u + L_{54}v + L_{55}w = S_{v5} \quad (6)$$

18. Решаем систему уравнений, составленную в п. 17.

19. Вычисляем общее количество газа, поступающее в колонну синтеза:

$$V_{\text{жк}} = w + x + y + A - F_a(u - v)$$

20. Вычисляем содержание в этом газе:

$$\text{аммиака } V_{\text{жкв}} = x, \text{ кмоль}; \quad P_{\text{жкв}} = \frac{V_{\text{жкв}}}{V_{\text{жк}}} \cdot 100, \%$$

$$\text{метана } V_{\text{жкм}} = y + A_{\text{СН}_4}, \text{ кмоль}; \quad P_{\text{жкм}} = \frac{V_{\text{жкм}}}{V_{\text{жк}}} \cdot 100, \%$$

азотно-водородной смеси  $V_{\text{хкв}} = V_{\text{хк}} - (x + V_{\text{хкм}})$ , кмоль;

$$P_{\text{хкв}} = \frac{V_{\text{хкв}}}{V_{\text{хк}}} \cdot 100, \%$$

21. Вычисляем общее количество газа на выходе из колонны:

$$I_s = w + x + y + A - F_a(u - v) - u - B_{\text{NH}_3}$$

22. Вычисляем содержание в этом газе:-

аммиака  $I_{\text{са}} = x + u + B_{\text{NH}_3}$ , кмоль;  $P_{\text{са}} = \frac{I_{\text{са}}}{I_s} \cdot 100\%$

метана  $I_{\text{см}} = y + A_{\text{CH}_4}$ , кмоль;  $P_{\text{см}} = \frac{I_{\text{см}}}{I_s} \cdot 100\%$

азото-водородной смеси —

$$I_{\text{sv}} = I_s - (I_{\text{са}} + I_{\text{см}}), \text{ кмоль; } P_{\text{sv}} = \frac{I_{\text{sv}}}{I_s} \cdot 100\%$$

23. Вычисляем массу АВС, растворяющейся в жидком аммиаке водяного и аммиачного конденсаторов:

$$P_{\text{меа}} = G_v v + F_a(u - v)$$

24. Вычисляем количество АВС, превращающейся в аммиак

$$S_{\text{меа}} = A - (z + P_{\text{от}} + A_{\text{CH}_4})$$

или в процентах от поступающей АВС:

$$P_{\text{смеа}} = \frac{S_{\text{меа}}}{(A - A_{\text{CH}_4})} \cdot 100\%$$

25. Вычисляем общее количество образующегося аммиака

$$A_{\text{ме}} = u + B_{\text{NH}_3}$$

и процент потерь аммиака на продувку:

$$P_{\text{аме}} = \frac{B_{\text{NH}_3}}{A_{\text{ме}}} \cdot 100\%$$

26. Вычисляем количество АВС, расходуемой на получение товарного аммиака

$$T_{\text{ам}} = 2u \text{ кмоль}$$

или в процентах от поступившей АВС:

$$P_{\text{там}} = \frac{T_{\text{ам}}}{(A - A_{\text{CH}_4})} \cdot 100\%$$

27. Вычисляем объем АВС, необходимой для производства 1 т аммиака:

$$V_{\text{NT}} = \frac{1000 \cdot 1000}{u \cdot 17} \text{ м}^3$$

# Обозначения и идентификаторы

Переменная	Идентификатор	Пояснения	
<b>Исходные данные</b>			
$M_{\text{II}}$	MP	Содержание метана в продувочном газе, % (об.)	
$P$	P	Давление в колонне синтеза, атм	
$P_a$	PA	Давление газа в аммиачном конденсаторе, атм	
$R_y$	RY	Степень достижения равновесных условий	
$t_a$	TA	Температура, до которой газ охлаждается в аммиачном конденсаторе	
$t_b$	TB	Температура, до которой газ охлаждается в водяном конденсаторе	
$t_c$	TC	Температура, при которой осуществляется синтез аммиака	
$V_{\text{CH}_4}$	VC	Содержание в свежем газе метана, водорода и азота, % (об.)	
$V_{\text{H}_2}$	VH		
$V_{\text{N}_2}$	VN		
<b>Конечные результаты</b>			
$V_{\text{XK}}$	VXK	Общее количество газа, поступающее в колонну синтеза	
$V_{\text{XKA}}$	VXKA	Содержание аммиака, метана и АВС в газе на входе в колонну синтеза, кмоль	
$V_{\text{XKM}}$	VXKM		
$V_{\text{XKV}}$	VXKV		
$P_{\text{XKA}}$	PXKA	Содержание аммиака, метана и АВС в газе на входе в колонну синтеза, % (об.)	
$P_{\text{XKM}}$	PXKM		
$P_{\text{XKV}}$	PXKV		
$I_b$	IS	Общее количество газа на выходе из колонны	
$I_{sa}$	ISA	Содержание аммиака, метана и АВС на выходе из колонны синтеза, кмоль	
$I_{sm}$	ISM		
$I_{sv}$	ISV		
$P_{sa}$	PSA	Содержание аммиака, метана и АВС на выходе из колонны синтеза, % (об.)	
$P_{sm}$	PSM		
$P_{sv}$	PSV		
$P_{ot}$	POT	Масса АВС, растворяющейся в жидком аммиаке водяного и аммиачного холодильников	
$S_{mea}$	SMEA		Количество АВС, превращающейся в аммиак, кмоль и в % от поступившей АВС
$P_{smea}$	PSMEA		Общее количество образующегося аммиака, кмоль
$A_{me}$	AME	Потери аммиака на продувку, %	
$P_{ame}$	PAME		
$T_{am}$	TAM	Количество АВС, расходуемой на получение товарного аммиака, кмоль и в % от поступившей АВС	
$P_{tam}$	PTAM		
$V_{\text{NT}}$	VNT	Объем АВС, необходимой для производства 1 т аммиака, в м <sup>3</sup>	
<b>Промежуточные результаты</b>			
$A_{\text{H}_2}$	АН	Поступающие в цикл синтеза массы водорода, азота и метана, кмоль	
$A_{\text{N}_2}$	АН		
$A_{\text{CH}_4}$	АГ	Общая масса газа, поступающая в цикл синтеза, кмоль	
$A$	А		
$C_{\text{NH}_3}$	CN	Концентрация аммиака в продувочном газе, % (об.)	

Продолжение

Переменная	Идентификатор	Пояснения
$z$	Z	Количество водорода и азота, выводимое с продувочными газами, кмоль
$B_{NH_3}$	BN	Количество аммиака, уходящее с продувочными газами
$B$	B	Общее количество продувочных газов, кмоль
$D_{H_2}$	DH	Объемы водорода и азота, растворяющихся в 1 м <sup>3</sup> жидкого аммиака в водяном конденсаторе
$D_{N_2}$	DN	
$G_{H_2}$	GH	Массы водорода и азота, растворяющихся в 1 кмоль жидкого аммиака в водяном холодильнике
$G_{N_2}$	GN	
$G_v$	GV	Суммарная масса, равная $G_{H_2} + G_{N_2}$
$C_{NH_3}^a$	CAN	Содержание аммиака в газе после аммиачного испарителя, % (об.)
$E_{H_2}$	EH	Объемы водорода и азота, растворяющихся в 1 м <sup>3</sup> жидкого аммиака в аммиачном конденсаторе
$E_{N_2}$	EN	
$F_{H_2}$	FH	Массы водорода и азота, растворяющихся в 1 кмоль жидкого аммиака в аммиачном конденсаторе
$F_{N_2}$	FN	
$F_a$	FA	Суммарная масса, равная $F_{H_2} + F_{N_2}$
$K_p$	KR	Константа равновесия основной реакции синтеза аммиака
$C_{NH_3}^k$	CKN1	Корни квадратного уравнения, определяющего значение равновесной концентрации аммиака в колонне синтеза
$C_{NH_3}^k$	CKN2	
$C_{NH_3}^p$	CPN	Реальная концентрация аммиака в газе на выходе из колонны синтеза
$x$	X	Количество аммиака, находящееся в цикле, кмоль
$y$	Y	Количество метана, находящееся в цикле, кмоль
$u$	U	Количество аммиака, получаемого в конденсаторах, кмоль
$v$	V	Количество аммиака, сконденсированного в водяном конденсаторе, кмоль
$w$	W	Количество циркулирующих $H_2 + N_2$ , кмоль
$L_{11} \dots L_{55}$	L	Массивы коэффициентов при неизвестных в уравнениях системы (6)
$S_{v1} \dots S_{v5}$	SV	Массивы свободных членов в уравнениях системы (6)

Программа	Пояснение
begin real MP, P, PA, RY, TA, TB, TC, VC, VH, VN, VXKA, VXKM, VXKV, PXKA, PXKM, PXKV, ISA, ISM, ISV, PSA, PSM, PSV, P7T, SMEA, PSMEA, AME, PAME, TAM, PTAM, VNT, AH, AN, AC, A, CN, Z, BN, B, DH, DN, GH, GN, GV, CAN, EH, EN, FH, FN, FA, KR, CKN1, CKN2, CPN, X, Y, U, V, W, VXK, IS;	Описание простых переменных



Программа	Пояснение
<pre> real array L [1 : 5, 1 : 5], SV [1 : 5], S2 [1 : 5]; input (MP, P, PA, RY, TA, TB, TC, VC, VH VN); </pre>	<p>Описание массивов</p> <p>Оператор ввода. Обеспечивает ввод в машину численных значений переменных, идентификаторы которых записаны в круглых скобках</p>
<pre> M1: AH := (VH × 10)/22.4; AN := (VN × 10)/22.4; AC := (VC × 10)/22.4; M2: A := AH + AN + AC; M3: CN := 10 ↑ (4.1916 + 5.98788/P ↑ 0.5 - 1099.544/(273 + TB)); </pre>	<p>Выполнение п.1 Методики</p> <p>Выполнение п. 2 Вып. лн. п. 3</p>
<pre> M5: Z := (AC × (100 - CN)/MP) - AC; M6: BN := ((Z + AC) × CN)/(100 - CN); B := Z + AC + BN; M7: DH := 0.07 × (1 - 0.01 × MP - 0.01 × CN) × 3 × P/4; DN := 0.075 × (1 - 0.01 × MH - 0.01 × CN) × P/4; M8: GH := (DH × 17)/(22.4 × 595); </pre>	<p>Пункт 4 Методики относится к этапу формирования алгоритма, а не его реализации и поэтому в программе не отражается</p> <p>Выполнение п. 5 Выполнение п. 6</p> <p>Выполнение п. 7</p>
<pre> GN := (DN × 17)/(22.4 × 595); M9: GV := GH + GN; M10: CAN := exp 10 ↑ × (4.1856 + 5.98788/PA ↑ 0.5 - 1099.54/(273 + TA)); </pre>	<p>Выполнение п.п. 8 и 9</p> <p>Выполнение п. 10</p>
<pre> M11: EH := 0.043 × 0.75 × (1 - 0.01 × MP - 0.01 × CAN) × PA; EN := 0.048 × 0.25 × (1 - 0.01 × MP - 0.01 × CAN) × PA; M12: FH := (EH × 17)/(22.4 × 645); FN := (EN × 17)/(22.4 × 645); </pre>	<p>Вып. . . . п. 11</p> <p>Выполнение п.п. 12 и 13</p>
<pre> M13: FA := FH + FN; M14: KR := 10 ↑ × (-2074.8/(273 + TC) + 2.4943 × 0.43429 × LN (273 + TC) + 1,256<sub>10</sub> - 4 × (273 + TC) - - 1.856<sub>410</sub> - 7 × (273 + TC) ↑ 2 - - 2.206) ↑ 2; </pre>	<p>Выполнение п 14</p>
<pre> M15: SKN1 := 0.5 × (200 + 308 × KR ↑ 0.5/P) + 0.5 × ((200 + + 308 × KR ↑ 0.5/P) ↑ 2 - 4<sub>10</sub>4) ↑ 0.5; SKN2 := 0.5 × (200 + 308 × KR ↑ 0.5/P) - 0.5 × ((200 + 308 × KR ↑ 0.5/P) ↑ 2 - 4<sub>10</sub>4) ↑ 0.5; </pre>	<p>Выполнение п. 15</p>

Программа	Пояснение
<p>M16; if CKN1 <math>\geq</math> 100 then CPN := 0.01  <math>\times</math> RY <math>\times</math> CKN2 else CPN := 0.01  <math>\times</math> RY <math>\times</math> CKN1;</p>	<p>Выполнение п.16. Условный оператор обеспечивает выбор одного из двух корней, вычисленных при решении квадратного уравнения, определяющего величину <math>C_{NH_3}^K</math>. Выбирается тот корень, значение которого меньше 100, так как переменная <math>C_{NH_3}^K</math> измеряется в процентах и, таким образом, не может быть больше 100</p>
<p>M17; L [1, 1] := 1 - CPN; L [1, 2] := - CPN; L [1, 3] := 1 - CPN;  L [1, 4] := - CPN <math>\times</math> GV; L [1, 5] := - CPN; SV [1] := CPN <math>\times</math> B - BN;  CN := .01 <math>\times</math> CN; L [2, 1] := 1 - CN;  L [2, 2] := - CN; L [2, 3] := 1 - CN;  L [2, 4] := CN + CN <math>\times</math> GV - 1;  L [2, 5] := - CN; SV [2] := CN  <math>\times</math> B - BN; L [3, 1] := 1; L [3, 2] := - (1/(.01 <math>\times</math> MP) - 1); L [3, 3] := 1;  L [3, 4] := - 1; L [3, 5] := 1;  SV [3] := 0; L [4, 1] := 1 - 1/(.01  CAN); L [4, 2] := 1; L [4, 3] := -FA;  L [4, 4] := FA; L [4, 5] := 1;  SV [4] := -A; L [5, 1] := 0;  L [5, 2] := 0; L [5, 3] := FA + 2;  L [5, 4] := GV - FA; L [5, 5] := - 0;  SV [5] := A - B - BN;</p>	<p>Формирование массивов L [1:5, 1:5] и SV [1:5], т. е. присвоение элементам этих массивов численных значений в соответствии с формулами для коэффициентов системы (6), полученными в п.17 Методики</p>
<p>M18; STANDARD («34», 5, L, SV, S2);  X := S2 [1]; Y := S2 [2];  U := S2 [3]; V := S2 [4];  W := S2 [5];</p>	<p>Выполнение п.18. Стандартная программа (СП) решения системы <math>N</math> линейных алгебраических уравнений с <math>N</math> неизвестными обычно имеется в библиотеке стандартных программ (БСП), поэтому в основной программе записывается только оператор обращения к требуемой СП. Здесь «34» — номер СП; 5 — порядок системы; L — идентификатор массива коэффициентов при неизвестных; SV — идентификатор массива свободных членов; S2 — идентификатор массива корней системы. К моменту обращения к СП все элементы массивов L и SV должны иметь конкретные численные значения</p>
<p>M19; VXK := W + X + Y + A  - FA <math>\times</math> (U - V);  M20; VXKA := X; PXKA :=  (VXKA/VXK) <math>\times</math> 100; VXKM :=  Y + AC; PXKM := (VXKM/VXK)  <math>\times</math> 100; VXKV := VXK - (X  + VXKM); PXKV := (VXKV/VXK)  <math>\times</math> 100;  M21; IS := W + X + Y + A - FA  <math>\times</math> (U - V) - U - BN;</p>	<p>Выполнение п.19</p> <p>Выполнение п. 20</p> <p>Выполнение п. 21</p>

Программа	Пояснение
<pre> M22: ISA := X + U + BN; PSA := (ISA/IS) × 100; ISM := Y + AC; PSM := (ISM/IS) × 100; ISV := IS - (ISA + ISM); PSV := (ISV/IS) × 100; M23: P7T := GV × V + FA × (U - V); M24: SMEA := A - (Z + P7T + AC); PSMEA := (SMEA/VKXV × 100; M25: AME := U + BN; PAME := (BN/AME) × 100; M26: TAM := 2 × U; PTAM := (TAM/(A - AC)) × 100; M27: VNT := (1000 × 1000)/(U × 17); output (VXKA, VXKM, VXKV, PXKA, PXKM, PXKV, ISA, ISM, ISV, PSA, PSM, PSV, P7T, SMEA, PSMEA, AME, PAME, TAM, PTAM, VNT); end </pre>	<p>Выполнение п. 22</p> <p>Выполнение п. 23 Выполнение п. 24</p> <p>Выполнение п. 25</p> <p>Выполнение п. 26 Выполнение п.27</p> <p>Вывод результатов. Оператор вывода обеспечивает печать численных значений переменных, идентификаторы которых указаны в круглых скобках</p>

В результате выполнения программы с исходными данными, соответствующими приведенному выше расчету, машина выдала на печать двадцать чисел:

4.95	4.60	179.12	2.63	2.44
94.93	26.08	4.60	136.19	15.88
2.80	81.32	0.44	42.26	23.59
21.13	0.81	41.92	94.01	2803

представляющие значения переменных, идентификаторы которых указаны в круглых скобках между output и end программы.

**Пример IV.7.** На основании материального баланса цикла синтеза аммиака, составленного в предыдущем примере. произвести тепловые расчеты основных аппаратов.

**И с х о д н ы е д а н н ы е**

Колонна синтеза аммиака: температура поступающей ABC 0 °С; температура газа на выходе из катализаторной коробки 500 °С.

Водяной конденсатор аммиака: температура газа на выходе 30 °С; температура поступающей воды 25 °С, а выходящей 40 °С.

Аммиачный конденсатор: температура свежего газа 25 °С; температура газа после циркуляционного компрессора 30 °С; газ охлаждается до -5 °С.

Расчет ведем на 1000 м<sup>3</sup> свежего газа, поступающего в цикл синтеза.

Решение.

### Расчет колонны синтеза

Для нахождения энтальпии газа на входе в катализаторную коробку или, что то же, на выходе из теплообменника, составляем тепловой баланс катализаторной коробки колонны синтеза.

Количество теплоты, выделяющейся в результате реакции синтеза аммиака:



$$21,13 \frac{81\,790}{2} = 969\,760 \text{ кДж}$$

[21,13 — количество аммиака, полученного в колонне синтеза, кмоль].

Теплота, уносимая из катализаторной коробки при 500 °С:

$$Q = g_k C_k t_k, \text{ кДж}$$

Здесь  $g_k$  — количество газа после колонны синтеза, равное 166,85 кмоль;

$C_k$  — средняя теплоемкость газа при 500 °С, кДж/(кмоль · К).

Теплоемкости компонентов, кДж/(кмоль · К)	Состав газа, мол. доли	Теплоемкости компонентов, кДж/(кмоль · К)	Состав газа, мол. доли
$C_{\text{NH}_3} = 43,7$	$\text{NH}_3 \dots 0,157$	$C_{\text{H}_2} = 29,2$	$\text{H}_2 \dots 0,6116$
$C_{\text{CH}_4} = 48,2$	$\text{CH}_4 \dots 0,0257$	$C_{\text{N}_2} = 29,8$	$\text{N}_2 \dots 0,2039$

$$C_k = 43,7 \cdot 0,157 + 48,2 \cdot 0,0275 + 29,2 \cdot 0,6116 + 29,8 \cdot 0,2039 = 32,14 \text{ кДж/(кмоль · К)}$$

$$Q = 166,75 \cdot 32,14 \cdot 500 = 2\,675\,200 \text{ кДж}$$

Теплопотери в верхней части колонны синтеза принимаем по данным практики равными 1% от энтальпии газа на выходе из катализаторной коробки:

$$0,01 \cdot 2\,675\,200 = 26\,752 \text{ кДж}$$

Количество теплоты, вносимое газом, входящим в катализаторную коробку,  $Q'$ , находим как разность между энтальпией уходящего газа плюс теплопотери и количеством теплоты, выделяющейся в результате реакции:

$$Q' = 2\,675\,200 + 26\,752 - 969\,760 = 1\,732\,192 \text{ кДж}$$

Температура газа, входящего в катализаторную коробку

$$t_n = Q' / g_n c_n$$

где  $g_n$  — количество АВС на входе в колонну синтеза, равное 187,98 кмоль.

### Состав АВС:

	% (об.)	кмоль
H <sub>2</sub> . . . . .	71,205	133,84
N <sub>2</sub> . . . . .	23,735	44,61
NH <sub>3</sub> . . . . .	2,620	4,94
CH <sub>4</sub> . . . . .	2,440	4,59
	100,000	

Из практики известно, что при температуре катализа 500 °С, температура газовой смеси на входе в каталитическую коробку составляет 300—350 °С. Подсчет средней теплоемкости газа С ведем для 300 °С:

$$C_n = 29,1 \cdot 0,71205 + 29,27 \cdot 0,23735 + 40,7 \cdot 0,0262 + 42,26 \cdot 0,0244 = 29,8 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

Температура газа на входе в каталитическую коробку или, что то же, на выходе из теплообменника:

$$t_n = 1\,732\,192 / (187,98 \cdot 29,8) = 300 \text{ }^\circ\text{C}$$

Эта температура близка к принятой (300 °С) для расчета средней теплоемкости газа.

Температуру газа на выходе из колонны определяем из теплового баланса теплообменника.

Теплота, вносимая газом, поступающим в колонну синтеза при 0 °С, равна нулю, а теплота газа, уходящего из каталитической коробки, равна 2 675 200 кДж.

Теплота, уносимая газом из теплообменника в каталитическую коробку, составляет 1 732 192 кДж.

Теплопотери в окружающую среду нижней частью колонны принимаем равными 1% от теплопотерь верхней частью колонны синтеза, т. е. 26 752 кДж.

Теплота, уносимая газом, покидающим колонну синтеза:

$$2\,675\,200 - 1\,732\,192 - 26\,752 = 916\,256 \text{ кДж}$$

Средняя теплоемкость газа при 200 °С

$$C = 28,5 \cdot 0,6116 + 28,9 \cdot 0,2039 + 39,7 \cdot 0,157 + 39,5 \cdot 0,0275 = 30,89 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

Температура газа, выходящего из колонны синтеза:  $916\,256 / (166,85 \cdot 30,89) = 178 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Расчет водяного конденсатора аммиака

В водяной конденсатор газ поступает с температурой 178 °С и охлаждается до 30 °С; при этом конденсируется 13,55 кмоль аммиака.

Теплота, выделяющаяся при конденсации 1 кмоль аммиака, составляет 20 315 кДж.

Теплота, выделяющаяся при конденсации в водяном конденсаторе:

$$13\,55 \cdot 20\,315 = 267\,520 \text{ кДж}$$

Теплота газа, покидающего колонну синтеза, составляет 916 256 кДж, а газа, уходящего из конденсатора при 30 °С

$$Q = gCt$$

где  $g = 166,85 - 13,55 - 0,33 = 152,97$  кмоль — количество газа на выходе из конденсатора, равное разности между количеством поступившего газа и сконденсированным в холодильнике аммиаком (13,55 кмоль) с растворенными в нем азотом и водородом (0,33 кмоль).

Состав газа после холодильника таков:

		кмоль	% (об.)
$H_2$	$\frac{3}{4} (136,188 - 0,33) = 102$		68,6
$N_2$	$\frac{1}{4} (136,188 - 0,33) = 34,0$		22,2
$NH_3$	$26,072 - 13,55 = 12,522$		8,2
$CH_4$		4,59	3,0
Всего . . . . .		153,112	100,0

Средняя теплоемкость газа при 30 °С будет:

$$C = 28,9 \cdot 0,666 + 28,4 \cdot 0,222 + 36,2 \cdot 0,082 + 34,1 \cdot 0,03 = 29,59 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

Теплоты, кДж:

уходящего газа  $153,112 \cdot 29,59 \cdot 30 = 136\,300$

жидкого аммиака  $13,55 \cdot 62,7 \cdot 30 = 25\,500$

[62,7 — теплоемкость жидкого аммиака, кДж/(кмоль · К)]

Теплота, уносимая охлаждающей водой:

$$916\,256 + 267\,520 - 136\,300 - 25\,500 = 1\,021\,976 \text{ кДж}$$

При нагревании воды с 25 до 40 °С ее потребуется

$$\frac{1\,021\,976}{4,18 (40 - 25) \cdot 1\,000} = 16,3 \text{ м}^3 \text{ на } 1\,000 \text{ м}^3 \text{ исходного газа}$$

или

$$(16,3 \cdot 2\,800) / 1\,000 = 45,6 \text{ м}^3 \text{ на } 1 \text{ т аммиака}$$

Расчет аммиачного конденсатора аммиака

В аммиачный конденсатор поступает газ из циркуляционного компрессора при 36 °С и свежая АВС при 25 °С.

Энтальпии, кДж:

газа, поступающего из циркуляционного компрессора —

$$153,112 \cdot 29,68 \cdot 36 = 164\,000$$

$$\text{свежего газа } 44,65 \cdot 28,81 \cdot 25 = 32\,200$$

Теплота, выделяющаяся при конденсации аммиака:

$$20\,315 \cdot 7,41 = 150\,480 \text{ кДж}$$

Энтальпия газа, выходящего из конденсатора при  $-5^\circ\text{C}$

$$187,98 \cdot 28,9(-5) = -27\,170 \text{ кДж}$$

где 28,9 — теплоемкость газа, кДж/(кмоль·К).

Энтальпия жидкого аммиака, выходящего из конденсатора при  $-5^\circ\text{C}$ :

$$7,41 \cdot 58,52(-5) = -2\,174 \text{ кДж}$$

Количество теплоты, которое требуется отвести в конденсатор:

$$164\,000 + 32\,200 + 150\,480 - (-27\,170) - (-2\,174) = \\ = 376\,024 \text{ кДж}$$

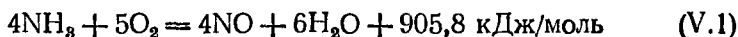
Для этого необходимо испарить жидкого аммиака:

$$376\,024 / 20\,315 = 18,5 \text{ кмоль}$$

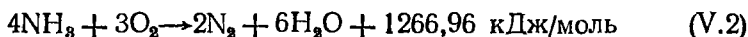
От количества аммиака, выпускаемого в виде продукции, это составит:  $(18,5/20,96) \cdot 100 = 88\%$ .

## АЗОТНАЯ КИСЛОТА

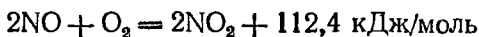
Азотную кислоту получают окислением аммиака воздухом в последующей переработкой образующихся окислов азота. Окисление аммиака, описываемое уравнением реакции:



протекает на катализаторе. Одновременно с основной реакцией (V.1) идут побочные реакции, приводящие к дефиксации азота и выражающиеся суммарным уравнением:



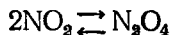
При охлаждении нитрозного газа окись азота окисляется кислородом до двуокиси



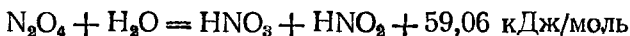
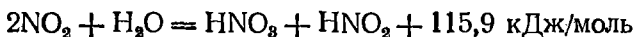
При этом образуется также трехокись азота:



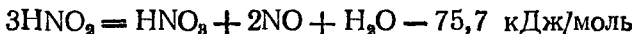
Количество последней зависит от условий (температуры и концентрации окислов азота). Двуокись азота может полимеризоваться:



Все высшие окислы азота реагируют с водой с образованием азотной и азотистой кислот:

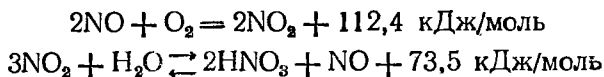


Малоустойчивая азотистая кислота распадается на азотную кислоту и окись азота:

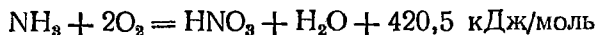




Суммарный процесс получения азотной кислоты абсорбцией окислов азота водой может быть представлен уравнениями



а балансовое уравнение производства азотной кислоты из аммиака имеет вид:



Скорость реакции окисления окиси азота по мере приближения к окончанию, т. е. по мере уменьшения концентрации NO в газе, резко снижается. По этой причине для достижения высокой степени переработки окислов азота в азотную кислоту требуются большие объемы абсорбционной аппаратуры. С целью интенсификации процесса окисления абсорбцию окислов азота проводят под повышенным давлением  $(3-10) \cdot 10^5$  Па (3—10 атм).

## § 1. ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

Катализатором при окислении аммиака служат сплавы платины с родием или палладием, которым придана форма сетки. Применяют также неплатиновые катализаторы на основе окислов железа с добавками кобальта и хрома.

Напряженность катализатора характеризуют количеством аммиака (кг), окисленного на  $1 \text{ м}^2$  активной поверхности катализатора за сутки, т. е.  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$

$$g = (g_{\text{NH}_3} \cdot 24) / F_c \quad (\text{V.3})$$

где  $g_{\text{NH}_3}$  — часовой расход аммиака, кг/ч;

$F_c$  — активная поверхность катализаторной сетки,  $\text{м}^2$ .

Для платиновых сеток активная поверхность  $1 \text{ м}^2$

$$F_c = 2\pi d \sqrt{n} \quad (\text{V.4})$$

где  $d$  — диаметр проволоки сетки, см;

$n$  — число плетений на  $1 \text{ см}^2$  площади сетки.

На практике применяют сетки, имеющие  $d = 0,25-0,1$  мм и  $n = 1000-4000$ .

Размеры контактного аппарата зависят, в основном, от необходимой площади  $S$  катализаторной сетки в  $\text{м}^2$ . Для определения площади сначала находят необходимый свободный объем  $V_{\text{св}}$  катализатора, в  $\text{м}^3$

$$V_{\text{св}} = W_r \tau \quad (\text{V.5})$$

где  $W_r$  — объемная скорость газа в условиях контакта,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$\tau$  — время контакта газа с катализатором, с;

или

$$V_{\text{св}} = fS dm/100$$

где  $m$  — число сеток, сложенных вместе;

$f$  — отношение свободного объема сеток к их общему объему:

$$f = \frac{1d - \frac{\pi d^2}{4} 2\sqrt{n}}{1d} = 1 - 1,57d\sqrt{n}$$

Здесь  $1d$  — общий объем сеток в  $\text{см}^3$ , отнесенный к  $1 \text{ см}^2$  площади сеток;

$\pi d^2/4 \cdot 2\sqrt{n}$  — объем проволоки сеток, отнесенный к  $1 \text{ см}^2$  площади сеток.

Объемную скорость газа (в  $\text{м}^3/\text{с}$ ) в условиях контакта рассчитывают по формуле

$$W_p = \frac{W_0 T_K P}{P_K \cdot 273}$$

где  $W_0$  — объемная скорость газа при н. у.,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$T_K$  — температура контакта, К;

$P_K$  — давление в контактном аппарате, Па или атм;

$P$  — давление атмосферное, Па или атм.

Подставив в уравнение (V.5) раскрытые значения  $V_{\text{св}}$  и  $W_p$  и решая его относительно  $S$ , получим необходимую площадь катализаторной сетки

$$S = \frac{100\tau W_0 T_K P}{1,1mdP_K 273 (1 - 1,57d\sqrt{n})} \quad (\text{V.6})$$

где  $1,1$  — коэффициент, учитывающий увеличение времени контакта за счет удлинения нитей сетки при провисании.

Диаметр сетки:  $D_c = \sqrt{4S/\pi}$ .

Оптимальное время контакта  $\tau$  зависит от природы катализатора и температуры. Для  $900^\circ\text{C}$  при степени превращения  $90$ — $98\%$  время контакта газа с катализатором можно определить по формуле [4]

$$\lg \tau = -0,107\alpha + 7,02 \cdot 10^{-8}\alpha^3 \quad (\text{V.7})$$

где  $\alpha$  — степень превращения  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$ , %.

Повышение температуры вследствие выделения теплоты при окислении аммиака кислородом воздуха можно определить по формуле [4]

$$\Delta t = \frac{(316\,740 - 90\,290\alpha) x}{31,06 + 16,05x + 37,4P_{\text{H}_2\text{O}}/(P - P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (\text{V.8})$$

где  $\alpha$  — степень превращения, доли единицы;

$x$  — содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, об. доли;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  — парциальное давление водяных паров в смеси;

$P$  — общее давление газа.

Формула (V.8) справедлива при следующих значениях мольных теплоемкостей компонентов смеси в интервале 0—800 °С, кДж/(кмоль · К):

$C_{O_2}$ . . . . .	32,3	$C_{H_2O}$ . . . . .	37,4
$C_{N_2}$ . . . . .	30,8	$C_{NO}$ . . . . .	31,6

В результате реакций окисления аммиака на каждый кмоль  $NH_3$  образуется 1,5 кмоль паров воды. Для получения возможно более концентрированной азотной кислоты основное количество

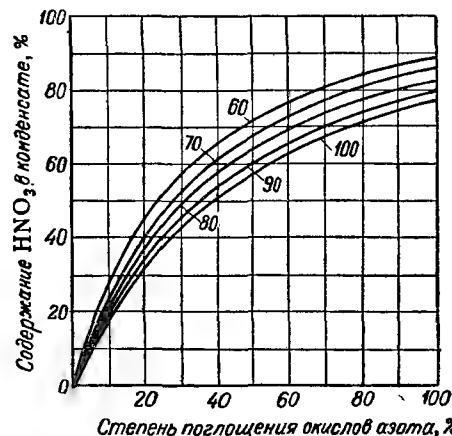


Рис. V.1. Зависимость содержания азотной кислоты в конденсате от степени превращения окислов азота. Цифры у кривых — степень конденсации водяных паров.

влаги выделяют из нитрозного газа конденсацией. Для этого газы из контактного аппарата охлаждаются до 30—40 °С. Одновременно с охлаждением газа и конденсацией водяного пара происходит частичное окисление окиси азота и взаимодействие образующихся высших окислов азота с водой. Между содержанием азотной кислоты в конденсате и степенью превращения окислов азота в  $HNO_3$  существует определенная зависимость (рис. V.1).

Количество паров воды, содержащихся в газе после охлаждения, зависит от парциального давления их над конденсатом (раствором азотной кислоты), образовавшимся в результате охлаждения и абсорбции окислившихся окислов азота.

**Пример V.1.** Определить количество аммиака и воздуха, необходимые для производства 1000 кг  $HNO_3$ , а также состав газа после окисления аммиака и температуру, до которой необходимо нагревать аммиачно-воздушную смесь для того, чтобы процесс окисления аммиака протекал автотермично.

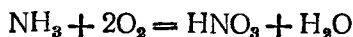
Составить программу выполнения этих расчетов на ЭВМ (на языке Алгол-60)\*. Исходные данные для расчета: степень превращения аммиака в окись азота  $K_1 = 0,97$ ; степень абсорбции  $K_2 = 0,92$ ; концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси  $K_3 = 11,5\%$  (об.); теплотери в окружающую среду  $K_4 = 0,04$  от прихода теплоты; температура контакта  $t_k = 800$  °С и температура нитрозных газов, поступающих в котел-утилизатор,  $t_r = 800$  °С.

\* Краткое изложение алгоритмического языка Алгол-60 приведено в Приложении (стр. 469).

### Решение.

#### М а т е р и а л ь н ы й   б а л а н с

1. Вычисляем количество аммиака, необходимое для производства 1000 кг  $\text{HNO}_3$ . Из балансового уравнения производства азотной кислоты



следует, что 1 кмоль  $\text{HNO}_3$  образуется из 1 кмоль  $\text{NH}_3$ . Это позволяет вычислить массу аммиака, необходимую для производства 1000 кг  $\text{HNO}_3$ , по формуле

$$A_{\text{NH}_3} = \frac{17}{63} \frac{1000}{K_1 \cdot K_2} = \frac{17}{63} \frac{1000}{0,97 \cdot 0,92} = 302 \text{ кг}$$

где 17 и 63 — молекулярные массы аммиака и азотной кислоты.

Объем (при н. у.) этой массы аммиака

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{22,4}{17} A_{\text{NH}_3} = \frac{22,4}{17} 302 = 398 \text{ м}^3$$

где 22,4 — мольный объем газа.

2. Вычисляем объем воздуха, необходимый для производства 1000 кг  $\text{HNO}_3$ .

$$v_{\text{в}} = v_{\text{NH}_3} \frac{100 - K_3}{K_3} = 398 \frac{100 - 11,5}{11,5} = 3060 \text{ м}^3$$

3. Объемы поступающих в воздух,  $\text{м}^3$ :

$$\text{водяных паров } v_{\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{в}} \frac{P_{t_n}}{760} = 3060 \frac{31,82}{760} = 128$$

сухого воздуха —

$$v_{\text{св}} = v_{\text{в}} - v_{\text{H}_2\text{O}} = 3060 - 128 = 2932$$

где  $P_{t_n} = 31,82$  мм рт. ст. — давление насыщенного водяного пара при  $30^\circ\text{C}$ ;

760 мм рт. ст. — атмосферное давление.

4. Принимая процентное содержание кислорода и азота в воздухе равными 21% и 79% (об.), вычленим поступающие в воздух в контактный аппарат объемы этих газов:

$$v_{\text{квс}} = 0,21 v_{\text{св}} = 0,21 \cdot 2932 = 612 \text{ м}^3$$

$$v_{\text{ас}} = 0,79 \cdot 2951 = 2331 \text{ м}^3$$

5. Находим объемы образующихся по реакции (V.1),  $\text{м}^3$ :

$$\text{окси азота } v_{\text{NO}} = K_1 v_{\text{NH}_3} = 0,97 \cdot 398 = 386$$

$$\text{паров воды } v_{\text{вод 1}} = \frac{6}{4} \cdot K_1 v_{\text{NH}_3} = \frac{6}{4} \cdot 0,97 \cdot 398 = 580$$

расходуемого при протекании этой реакции кислорода —

$$v_{\text{ок 1}} = \frac{5}{4} K_1 v_{\text{NH}_3} = \frac{5}{4} \cdot 0,97 \cdot 398 = 580$$

6. Определяем объемы образующихся по реакции (V.2), м<sup>3</sup>: азота —

$$v_{N_2} = \frac{1}{2} (1 - K_1) v_{NH_3} = \frac{1}{2} (1 - 0,97) \cdot 398 = 5,98$$

паров воды —

$$v_{\text{вод } 2} = \frac{6}{4} (1 - K_1) v_{NH_3} = \frac{6}{4} (1 - 0,97) \cdot 398 = 17,9$$

расходуемого при протекании этой реакции кислорода —

$$v_{\text{рк } 2} = \frac{3}{4} (1 - K_1) v_{NH_3} = \frac{3}{4} (1 - 0,97) \cdot 398 = 8,98$$

7. Вычисляем находящиеся в газе после окисления аммиака объемы, м<sup>3</sup>:

кислорода —

$$v_{O_2} = v_{\text{кис}} - (v_{\text{рк } 1} + v_{\text{рк } 2}) = 612 - (482 + 8,98) = 131$$

азота —

$$v_{az} = v_{az} + v_{N_2} = 2320 + 5,98 = 2326$$

паров воды —

$$v_{\text{вод } 3} = v_{H_2O} + v_{\text{вод } 1} + v_{\text{вод } 2} = 128 + 580 + 17,9 = 726$$

### Т е п л о в о й б а л а н с

Найдем температуру  $t_x$ , до которой необходимо нагревать аммиачно-воздушную смесь для обеспечения автотермичности процесса окисления аммиака.

8. Вычисляем общий объем аммиачно-воздушной смеси, необходимой для производства 1000 кг HNO<sub>3</sub>:

$$v_{\text{см}} = v_{NH_3} + v_{cb} + v_{H_2O} = 398 + 2932 + 128 = 3458 \text{ м}^3$$

9. Определяем концентрацию компонентов аммиачно-воздушной смеси, % (об.):

аммиака —

$$P_{\text{ам}} = \frac{v_{NH_3}}{v_{\text{см}}} \cdot 100 = \frac{398}{3458} \cdot 100 = 11,5$$

сухого воздуха —

$$P_{\text{св}} = \frac{v_{cb}}{v_{\text{см}}} \cdot 100 = \frac{2932}{3458} \cdot 100 = 84,6$$

H<sub>2</sub>O —

$$P_{H_2O} = \frac{v_{H_2O}}{v_{\text{см}}} \cdot 100 = \frac{120}{3458} \cdot 100 = 3,7$$

10. Рассчитываем среднюю теплоемкость аммиачно-воздушной смеси:

$$C_{\text{ср}} = 0,01 (35,8\Pi_{\text{ам}} + 28,7\Pi_{\text{св}} + 32,6\Pi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 (35,8 \cdot 11,5 + 28,7 \cdot 84,6 + 32,6 \cdot 3,7) = 29,74 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K})$$

где  $35,8/4,18 = 8,65$ ;  $28,7/4,18 = 6,87$  и  $32,6/4,18 = 7,8$  — теплоемкости аммиака, сухого воздуха и паров в д.ц., ккал/(кмоль · К).

11. Определяем теплоту, вносимую аммиачно-воздушной смесью:

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

12. Вычисляем теплоты, выделяемые при протекании реакции (V.1) и (V.2)

$$Q_2 = \frac{905\,800}{4} \cdot \frac{v_{\text{NO}}}{22,4} + \frac{1\,267\,960}{1} \cdot \frac{v_{\text{N}_2}}{22,4} = \frac{905\,800}{4} \cdot \frac{386}{22,4} + \frac{1\,266\,960}{2} \cdot \frac{5,98}{22,4} = 4\,090\,550 \text{ кДж}$$

где 216 700 и 303 100 — теплоты, выделяющиеся при образовании 1 кмоль окиси азота и азота.

13. Находим общий объем нитрозного газа, поступающего в котел-утилизатор:

$$v_{\text{нит}} = v_{\text{NO}} + v_{\text{O}_2} + v_{\text{аз}} + v_{\text{вод з}} = 386 + 121 + 2\,326 + 726 = 3\,559 \text{ м}^3$$

14. Определяем концентрацию компонентов нитрозного газа, % (об.):

$$\text{NO} \quad \Pi_{\text{NO}} = \frac{v_{\text{NO}}}{v_{\text{нит}}} \cdot 100 = \frac{386}{3\,559} \cdot 100 = 10,83$$

$$\text{O}_2 \quad \Pi_{\text{O}_2} = \frac{v_{\text{O}_2}}{v_{\text{нит}}} \cdot 100 = \frac{121}{3\,559} \cdot 100 = 3,4$$

$$\text{азота} \quad \Pi_{\text{аз}} = \frac{v_{\text{аз}}}{v_{\text{нит}}} \cdot 100 = \frac{2\,326}{3\,559} \cdot 100 = 65,2$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \Pi_{\text{вод з}} = \frac{v_{\text{вод з}}}{v_{\text{нит}}} \cdot 100 = \frac{726}{3\,559} \cdot 100 = 20,4$$

15. Вычисляем среднюю теплоемкость нитрозного газа

$$C_{\text{ср}}^{\text{H}} = 0,01 (31,68\Pi_{\text{NO}} + 32,3\Pi_{\text{O}_2} + 30,8\Pi_{\text{аз}} + 37,4\Pi_{\text{вод з}} = 0,01 (31,68 \cdot 10,83 + 32,3 \cdot 3,4 + 30,8 \cdot 65,2 + 37,4 \cdot 20,4) = 32,34 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{K})$$

где 7,58; 7,72; 7,342 и 8,926 — теплоемкости компонентов нитрозного газа при температуре  $t_r$ , ккал/(кмоль · К).

16. Рассчитываем теплоту, уносимую нитрозными газами. Рассмотрим случай, когда контактный аппарат и котел-утилизатор смонтированы в виде единого агрегата, т. е.  $t_r = t_k$ :

$$Q_3 = C_{cp}^n \frac{v_{нит}}{22,4} t_r = 32,24 \frac{3\,559}{22,4} \cdot 800 = 4\,110\,000 \text{ кДж}$$

17. Определяем теплопотери в окружающую среду.

$$Q_{пот} = K_4 (Q_1 + Q_2) = K_4 \left( C_{cp} \frac{v_{см}}{22,4} t_x + Q_2 \right)$$

18. Приравняв приход теплоты расходу, составляем уравнение теплового баланса

$$C_{cp} \frac{v_{см}}{22,4} t_x + Q_2 = Q_3 + K_4 \left( C_{cp} \frac{v_{см}}{22,4} t_x + Q_2 \right)$$

и решаем его относительно  $t_x$ :

$$t_x = \frac{22,4}{C_{cp} v_{см}} \cdot \left( \frac{Q_3}{1 - K_4} - Q_2 \right)$$

19. По полученной в п. 18 формуле вычисляем значение  $t_x$ :

$$t_x = \frac{22,4}{29,74 \cdot 3\,458} \left( \frac{4\,110\,000}{1 - 0,04} - 409\,055 \right) = 42 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Составление программы расчета на алгоритмическом языке

Подготовку задачи к решению на ЭВМ начинаем с выбора идентификаторов и составления таблицы всех используемых при решении задачи обозначений переменных и соответствующих им идентификаторов.

Обозначения и идентификаторы

Переменная	Идентификатор	Пояснения
<i>Исходные данные</i>		
$K_1$	K1	Степень превращения аммиака в окись азота
$K_2$	K2	Степень абсорбции
$K_3$	K3	Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси
$K_4$	K4	Теплопотери в окружающую среду (в долях единицы от поступающей теплоты)
$t_r$	TGA	Температура нитрозных газов, поступающих в котел-утилизатор
$t_k$	TK	Температура контакта
$P t_H$	P	Парциальное давление паров воды в воздухе

Переменная	Идентификатор	Пояснения
<i>Конечные результаты</i>		
$v_{az}$	vAZ	Объем аммиака, находящегося в газе после окисления азота
$v_{вод\bar{a}}$	vD3	Объем паров воды в газе после окисления аммиака
$v_{O_2}$	v72	Объем кислорода в газе после окисления аммиака
$v_{NH_3}$	vA	Объем аммиака, необходимый для производства 1000 кг $HNO_3$
$v_{NO}$	vN7	Объем образующейся окиси азота
$t_x$	TX	Температура, до которой необходимо нагревать аммиачно-воздушную смесь для того, чтобы окисление аммиака протекало автотермично

*Промежуточные результаты*

$A_{NH_3}$	AM	Масса аммиака, необходимая для производства 1000 кг $HNO_3$
$C_{ср}$	CSR	Средняя теплоемкость аммиачно-воздушной смеси
$C_{ср}^{II}$	CNS	Средняя теплоемкость нитрозного газа
$\Pi_{ам}$	PAM	Концентрация аммиака, сухого воздуха и паров воды в аммиачно-воздушной смеси, % (об.)
$\Pi_{св}$	PSv	
$\Pi_{H_2O}$	PvD	
$\Pi_{NO}$	PN	Концентрации $NO$ , $O_2$ , $N_2$ и $H_2O$ — компонентов нитрозного газа, % (об.)
$\Pi_{O_2}$	P2	
$\Pi_{az}$	PAZ	
$\Pi_{prod}$	Pv3	
$Q_1$	Q1	Теплота, вносимая аммиачно-воздушной смесью
$Q_2$	Q2	Суммарная теплота, выделяемая при протекании реакций (V.1) и (V.2)
$Q_3$	Q3	Теплота, уносимая нитрозными газами
$Q_{пот}$	QP	Теплопотери в окружающую среду
$v_{az}$	vN1	Объем азота в воздухе, поступающем в контактный аппарат
$v_B$	v7Z	Объем воздуха, необходимый для производства 1000 кг $HNO_3$
$v_{вод1}$	vD1	Объем образующихся по реакции (V.1) паров воды
$v_{вод2}$	vD2	Объем образующихся по реакции (V.2) паров воды
$v_{H_2O}$	vv	Объем поступающих с воздухом водяных паров
$v_{кис}$	KIS	Объем кислорода в воздухе, поступающем в контактный аппарат
$v_{N_2}$	vN	Объем образующегося при протекании реакции (V.2) азота
$v_{нит}$	NIT	Общий объем нитрозного газа после окисления аммиака
$v_{рк1}$	RK1	Объем расходуемого при протекании реакции (V.1) кислорода
$v_{рк2}$	RK2	Объем расходуемого при протекании реакции (V.2) кислорода
$v_{св}$	vS	Объем сухого воздуха (на 1000 кг $HNO_3$ )
$v_{см}$	SME	Объем аммиачно-воздушной смеси, необходимый для производства 1000 кг $HNO_3$



## Программа \*

**begin comment** Далее следуют описания простых переменных:

; **real** K1, K2, K3, K4, TGA,  
vAZ, vD3, v72, vA, vN7, TX,  
AM, CSR, CNS, Q2, Q3, vN1, v7Z,  
vD1, vD2, vv, KIS, vN, NIT,  
RK1, RK2, vS, SME, P; **com**  
**ment.** Далее следует оператор ввода исходных данных:  
; **input** (K1, K2, K3, K4, TGA,  
P); **comment** Далее следуют помеченные метками операторы  
обеспечивающие собственно вычисления:

; M1: AM := (17×1000)/(63  
× K1 × K2);  
vA := (22,4 × AM)/17;  
M2: v7Z := vA × ((100  
— K3)/K3);  
M3: vv := (v7Z × P)/760;  
vS := v7Z — vv;  
M4: KIS := 0.21 × vS;  
vN1 := 0.79 × vS;  
M5: vN7 := K1 × vA; vD1 := 1.5 × K1 × vA; RK1 :=  
1 25 × K1 × vA;  
M6: vN := 0.5 × (1 — K1) × vA;  
vD2 := 1.5 × (1 — K1) × vA;  
RK2 := 0.75 × (1 — K1) × vA;  
M7: v72 := KIS — (RK1 + RK2);  
vAZ := vN1 + vN;  
vD3 := vv + vD1 + vD2;  
M8: SME := vA + vS + vv;  
M10: CSR := (8.65 × vA + 6.87 × vS + 7.8 × vv)/SME;

### **comment**

Для упрощения программы выражения для  $\Pi_{ам}$ ,  $\Pi_{св}$  и  $\Pi_{H_2O}$  (см. п. 9) непосредственно подставлены в формулу для  $C_{ср}$ . Аналогично отражен в программе и пункт 14.

Пункты 11, 17 и 18 относятся к этапу формирования алгоритма, а не его реализации и поэтому в программе не отражаются.

; M12: Q2 := ((216700 × vN7)/4 + (303100 × vN)/2)/22.4;  
M13: NIT := vN7 + v72 + vAZ + vD3;  
M15: CNS := (7.58 × vN7 + 7.72 × v72 + 7.342 × vAZ  
+ 8.926 × vD3)/NIT;  
M16: Q3 := (CNS × NIT × TGA)/22.4;  
M19: TX := ((Q3/(1 — K4) — Q2) × 22.4)/(CSR × SME);

---

\* Приводимая программа отличается от помещенной на стр. 175 формой пояснений.

comment. Оператор вывода, обеспечивающий печать численных значений переменных, заключенных в круглые скобки: output (vAZ, vD3, v72, vA, vN7, TX) end;

В результате выполнения этой программы машина выдала на печать шесть чисел, представляющих значения переменных vAZ, vD3, v72, vA, vN7 и TX:

2326.82 726.01 124.88 398.43 386.47 42.15

**Пример V.2.** На окисление поступает сухая аммиачно-воздушная смесь, содержащая 8,5% (об.)  $\text{NH}_3$ . Степень превращения  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$  составляет 0,98.

На сколько градусов повысится температура в результате реакции окисления, если теплотерями пренебречь.

*Решение.* Воспользуемся формулой (V.8):

$$\Delta t = \frac{(316\,740 - 90\,290 \cdot 0,98) \cdot 0,085}{31,06 + 16,05 \cdot 0,085} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$$

**Пример V.3.** Рассчитать диаметр сетки платино-родиевого катализатора для контактного аппарата, обеспечивающего получение 70 т/сут  $\text{HNO}_3$ . Степень превращения  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$  составляет 0,97, степень абсорбции 0,99. Окисление аммиака происходит при  $1 \cdot 10^6$  Па (1 атм). Напряженность катализатора принять равной 600 кг/(м<sup>2</sup>·сут). Содержание аммиака в смеси 11% (об.).

*Решение.* Для обеспечения заданной производительности установки по азотной кислоте необходимо подать на окисление аммиака:

$$(70 \cdot 1\,000 \cdot 17) / (63 \cdot 0,97 \cdot 0,99) = 19\,700 \text{ кг/сут}$$

Подставляя известные величины в формулу (V.3), находим:

$$600 = \frac{19\,700}{F_c}; \quad F_c = 19\,700 / 600 = 32,8$$

Принимая диаметр нити проволоки  $d = 0,009$  см и число плетений в 1 см<sup>2</sup> площади сетки 1024, как наиболее распространенные в практике, находим по формуле (V.4) активную поверхность 1 м<sup>2</sup> сетки:

$$2 \cdot 3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} = 1,81 \text{ м}^2$$

Обычно для окисления аммиака под атмосферным давлением в контактных аппаратах укладывают вместе три сетки. Тогда площадь и диаметр каждой катализаторной сетки должны быть:

$$S = \frac{32,8}{3 \cdot 1,81} = 6,05 \text{ м}^2 \text{ и } D = \sqrt{\frac{4 \cdot 6,05}{3,14}} = 2,78 \text{ м}$$

Диаметр сеток для закрепления их между фланцами увеличивают на ~40 мм, поэтому его значение должно быть:  $2,78 + 0,04 = 2,82$  м.

**Пример V.4.** Определить основные размеры контактного аппарата для окисления аммиака под давлением  $7,5 \cdot 10^6$  Па (7,5 атм)

производительностью по  $\text{HNO}_3$  2,5 т/ч. Степень превращения  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$  0,96; степень абсорбции 0,99. Содержание аммиака в газе, поступающем на окисление, 11% (об.). Катализатор — платино-родиевый в виде сетки:  $d = 0,009$  см и  $n = 1024$ . Температура процесса 900 °С.

*Решение.* Количество аммиака, необходимое для получения 2,5 т  $\text{HNO}_3$  в 1 ч, составляет:

$$\frac{2,5 \cdot 1000 \cdot 17}{63 \cdot 0,96 \cdot 0,99} = 710 \text{ кг/ч}$$

Общий объем аммиачно-воздушной смеси:

$$\frac{710 \cdot 22,4 \cdot 100}{17 \cdot 11} = 8500 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Оптимальное время контакта определяем по формуле (V.7):

$$\lg \tau = -0,107\alpha + 7,02 \cdot 10^{-6}\alpha^3 = -0,107 \cdot 96 + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot 96^3$$

$$\tau = 0,87 \cdot 10^{-4} \text{ с}$$

Подставляя в уравнение (V.6) известные значения, находим необходимую площадь сеток катализатора

$$S = \frac{100 \cdot 0,87 \cdot 10^{-4} \cdot 8500 (273 + 900) \cdot 1}{3600 \cdot 1,1 \cdot 12 \cdot 0,009 \cdot 7,5 \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot 0,009 \sqrt{1024})} = 0,181 \text{ м}^2$$

где  $m = 12$  — число сеток, сложенных вместе, принятое из практических данных;

$8500/3600 = W_0$  м<sup>3</sup>/с — секундная объемная скорость аммиачно-воздушной смеси.

При круглом сечении контактного аппарата диаметр рабочей части сеток равен:

$$D_c = \sqrt{(0,181 \cdot 4)/3,14} = 0,48 \text{ м}$$

С учетом напуска 40 мм для закрепления на фланцах контактного аппарата диаметр и площадь сеток таковы:

$$D_{\text{нр}} = 0,48 + 0,04 = 0,502 \text{ м и } S_{\text{нр}} = 0,785 \cdot 0,502^2 = 0,198 \text{ м}^2$$

(0,785 =  $\pi/4$ ).

Активная поверхность 1 м<sup>2</sup> площади сетки, имеющей  $d = 0,009$  см и  $n = 1024$ , составляет по формуле (V.4):

$$\frac{3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10000} = 1,81 \text{ м}^2$$

Общая активная поверхность всех 12 сеток будет:

$$F_c = 1,81 \cdot 0,181 \cdot 12 = 3,94 \text{ м}^2$$

Напряженность катализатора определяем по формуле (V.3):

$$g = \frac{g_{\text{NH}}}{F_c} = \frac{710 \cdot 24}{3,94} = 4320 \text{ кг NH}_3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$$

Масса платино-родиевой сетки:

$$g_{\text{Pt}} = S_{\text{пр}} \frac{\pi d^2}{4} 100 \sqrt{n} \cdot 2 \cdot 100 \rho$$

Общая масса сеток с диаметром нитей 0,009 см, с числом пленок 1024 на 1 см<sup>2</sup> при плотности металла  $\rho = 21,4$  кг/см<sup>3</sup> равна:

$$g_{\text{Pt}} = 0,198 \cdot 12 \frac{3,14 \cdot 0,009^2}{4} \cdot 100 \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 21,4 = 2100 \text{ г}$$

Наиболее рациональна конструкция контактного аппарата в виде усеченных конусов, соединенных средней цилиндрической частью. Внутренний диаметр цилиндрической части и основания конусов равен диаметру активной части катализаторной сетки, т. е. 0,48 м.

Для определения размеров штуцеров входа аммиачно-воздушной смеси и выхода нитрозного газа обычно принимают линейную скорость его в сечении штуцера равной от 5 до 10 м/с.

Диаметр и площадь штуцеров:

$$D = \sqrt{4F/\pi}, \text{ м}; \quad F = V_p/W, \text{ м}^2$$

Здесь  $V_p$  — объемный расход газа при рабочих условиях, м<sup>3</sup>/с;  
 $W$  — скорость газа в сечении штуцера, м/с.

Для условий примера V.4 объем газа на входе в аппарат равен

$$V_p = \frac{8500 \cdot 1 (273 + 50)}{3600 \cdot 7,5 \cdot 273} = 0,373 \text{ м}^3/\text{с}$$

где 50 °С — температура аммиачно-воздушной смеси.

Принимая скорость газа в сечении штуцера 10 м/с, получаем:

$$F = 0,373/10 = 0,0373 \text{ м}^2 \text{ и } D = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0373}{3,14}} = 0,22 \text{ м}$$

Для определения размеров штуцера для выхода газа необходимо найти объем газа после контакта.

Состав аммиачно-воздушной смеси при н. у. и при условии, что воздух не содержит паров воды:

	м <sup>3</sup> /ч	% (об.)
NH <sub>3</sub>	$\frac{710 \cdot 22,4}{17} = 936$	11
O <sub>2</sub>	$(8500 - 936) \cdot 0,21 = 1590$	18,7
N <sub>2</sub>	$(8500 - (936 + 1590)) = 5974$	70,3
Всего . . .	8500	100,0

В результате окисления:

$$\text{образовалось NO } 936 \cdot 0,96 = 898 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\text{на это израсходовано O}_2 \quad 898 \cdot \frac{5}{4} = 1120 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\text{образовалось } N_2 \quad \frac{936 - 898}{2} = 19 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\text{на это израсходовано } O_2 \quad 19 \cdot \frac{3}{2} = 28,5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$\text{образовалось } H_2O \quad \frac{898 \cdot 6}{4} + \frac{19 \cdot 6}{2} = 1409 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Состав газа после окисления:

	м <sup>3</sup> /ч
NO . . . . .	898
O <sub>2</sub> . . . . .	1590 - (1120 + 28,5) = 441,5
N <sub>2</sub> . . . . .	5974 + 19 = 5993
H <sub>2</sub> O . . . . .	1409
Всего .	8741,5

Объем газа после окисления при рабочих условиях, т. е. при  $7,5 \cdot 10^5$  Па (7,5 атм) и 900 °С:

$$V_D = \frac{8741,5 \cdot 1 \cdot (273 + 900)}{7,5 \cdot 273 \cdot 3600} = 1,39 \text{ м}^3/\text{с}$$

Необходимый диаметр штуцера для выхода газа из контактного аппарата при скорости газа в нем 10 м/с:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,39}{3,14 \cdot 10}} = 0,42 \text{ м}$$

Остальные размеры контактного аппарата определяются конструктивным соображением; они зависят от организации равномерного распределения газа по сечению сетки; от принятых углов стенок конусов по отношению к катализаторным сеткам, от конструктивного решения задачи утилизации тепла и т. п.

**Пример V.5.** Определить количество пара, которое можно получить на 1000 кг HNO<sub>3</sub> при охлаждении нитрозных газов, выходящих из контактного аппарата, в котле-утилизаторе.

Параметры получаемого пара:  $t = 450$  °С,  $P = 40 \cdot 10^5$  Па (40 атм). Состав газа, поступающего в котел-утилизатор на 1000 кг HNO<sub>3</sub>:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
NO . . . . .	329	10,85
O <sub>2</sub> . . . . .	105,5	3,8
N <sub>2</sub> . . . . .	1981	64,95
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,8	20,4

Температура газа на входе в котел-утилизатор 800 °С, на выходе из него 250 °С. Теплотери составляют 5% от количества поступающей теплоты.

*Решение.* Количество пара, полученное в котле-утилизаторе

$$g_H = \Delta Q/i$$

где  $\Delta Q$  — количество теплоты, переданное от газа пару в котле;  
 $i$  — энтальпия получаемого пара при  $450^{\circ}\text{C}$  и  $40 \cdot 10^6$  Па  
 (40 атм);  $i = 3173,8$  кДж/кг.

Количество теплоты, переданное от нитрозного газа, определяем по формуле

$$Q = 0,95C_1mt_1 - C_2mt_2 = m(0,95C_1t_1 - C_2t_2)$$

где  $m$  — число кмоль поступающего нитрозного газа:

$$m = \frac{(329 + 105,5 + 1981 + 618)}{22,4} = 135 \text{ кмоль}$$

Здесь 0,95 — коэффициент, учитывающий тепловые потери;  
 $C_1$  и  $C_2$  — средние молярные теплоемкости нитрозного газа при  
 250 и  $800^{\circ}\text{C}$ ;

$$C_1 = (29,76 \cdot 0,1085 + 30,1 \cdot 0,038 + 29,09 \cdot 0,6495 + 34,07 \cdot 0,204) = \\ = 30,208 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{K)}$$

где теплоемкости газов при  $250^{\circ}\text{C}$ , в кДж/(кмоль  $\cdot$  K):

NO . . . . .	29,76	O <sub>2</sub> . . . . .	30,1
N <sub>2</sub> . . . . .	29,09	H <sub>2</sub> O . . . . .	34,07

Аналогичным способом находим теплоемкость газа при  $800^{\circ}\text{C}$ :  
 $C_2 = 32,23$  кДж/(кмоль  $\cdot$  K).

Подставляя найденные значения в приведенную выше формулу, находим количество переданного тепла:

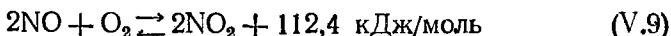
$$Q = 135(0,95 \cdot 32,23 \cdot 800 - 30,208 \cdot 250) = 2\,294\,820 \text{ кДж}$$

Количество пара указанных параметров, образующегося на  
 1 т HNO<sub>3</sub>:

$$g_{\text{п}} = 549\,000/795,3 = 690 \text{ кг}$$

## § 2. ОКИСЛЕНИЕ ОКСИ АЗОТА

Зависимость константы равновесия реакции



от температуры выражается уравнением

$$\lg K = \lg \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = -\frac{5\,749}{T} + 1,75 \lg T - 0,005T + 2,839 \quad (\text{V.10})$$

Обозначив через:

$2a$  и  $b$  — начальные концентрации NO и O<sub>2</sub>, % (об);

$P$  — общее давление газа;

$2\alpha$  — степень превращения (окисления) окиси азота, доли единицы;

получим следующие выражения для парциальных давлений компонентов, входящих в уравнение (V.10):

$$P_{\text{NO}} = \frac{2a(1-\alpha)}{1-\alpha\alpha} P; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{b-\alpha\alpha}{1-\alpha\alpha} P;$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha\alpha}{1-\alpha\alpha} P$$

Выражение для константы равновесия с использованием парциальных давлений имеет вид [4]:

$$K_p = \frac{(1-\alpha)^2(b-\alpha\alpha)}{\alpha^2(1-\alpha\alpha)} P \quad (\text{V.11})$$

Это уравнение дает правильные результаты лишь при температуре выше 200 °С, так как оно не учитывает образования  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  при более низких температурах.

Расчет степени окисления NO при 200 °С для газа, содержащего 9,92% NO и 5,68% (об.)  $\text{O}_2$  при  $1 \cdot 10^5$  Па (1 атм), показывает, что для этих условий

$$K_p = -\frac{5749}{473} + 1,75 \lg 473 - 0,005 \cdot 473 + 2,839$$

$$K_p = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

а степень окисления при подстановке  $2a = 0,0992$ ;  $a = 0,0496$ ,  $b = 0,0568$  в уравнение (V.11), будет:

$$1,35 \cdot 10^{-5} = \frac{(1-\alpha)^2(0,0568 - 0,0496\alpha)}{\alpha^2(1 - 0,0496\alpha)}$$

$$\alpha = 0,96$$

Аналогичный расчет для 300, 400 и 500 °С при  $1 \cdot 10^5$  Па (1 атм) дает степени окисления окиси азота 0,76; 0,42 и 0,198. Иными словами, ниже 150 °С в статических условиях при наличии кислорода в газе присутствует только двуокись азота.

Скорость окисления окиси азота кислородом выражается уравнением

$$v = \frac{dG_{\text{NO}_2}}{dt} = K_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} - K_2 C_{\text{NO}_2}^2$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы скорости прямой и обратной реакций;

$C_{\text{NO}}$ ,  $C_{\text{O}_2}$  и  $C_{\text{NO}_2}$  — концентрации компонентов.

Так как в условиях производства азотной кислоты при переработке окислов азота температура, как правило, всегда ниже 100 °С, то реакция окисления NO протекает практически необра-

тимо. В этом случае диссоциацией  $\text{NO}_2$  можно пренебречь и скорость окисления с достаточной точностью описывается уравнением:

$$v = \frac{dG_{\text{NO}_2}}{d\tau} = K_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} \quad (\text{V.12})$$

Выразив через  $x$  долю уменьшения концентрации кислорода за время  $\tau$  и подставив принятые ранее обозначения концентраций компонентов (стр. 197) в уравнение (V.12), а затем проинтегрировав его, получим уравнение для определения скорости окисления [4]

$$K_c \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[ \frac{(b-a)x}{(a-x)a} + \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right] \quad (\text{V.13})$$

где константа  $K_c = 2K_1$ , кмоль/дм<sup>3</sup>;  
 $\tau$  — время, мин.

Концентрации компонентов могут быть выражены также в объемных процентах или через парциальные давления, а время в секундах; константы скорости связаны в этом случае соотношениями:

$$K_{об} = \frac{K_c}{60} \left( \frac{P}{100RT} \right)^2; \quad K_p = \frac{K_c}{60 (RT)^2}$$

где  $P$  — общее давление газа, атм;  
 $R$  — газовая постоянная [0,0821 л·атм/(г·моль·К)];  
 $T$  — абсолютная температура, К.

Значения констант скорости приведены в работе [4].

Если уменьшение концентрации кислорода выразить через степень окисления  $\alpha = x/a$ , то можно получить следующее уравнение для определения скорости окисления [4]:

$$K_c \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\alpha a/b} \quad (\text{V.14})$$

При выражении концентрации компонентов в долях единицы или через парциальные давления уравнение (V.13) принимает вид:

$$K_c \tau P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \frac{(b-a)}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b}\alpha} \quad (\text{V.15})$$

Каржавин [4, с. 93,94], обозначив  $b/a = \gamma$  и подставив в уравнение (V.13)  $b = a\gamma$ , получил уравнение

$$K_c a^2 \tau P^2 = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} 2,3 \lg \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha} \quad (\text{V.16})$$

и построил, пользуясь им, номограмму для определения времени окисления окиси азота (рис. V.2). При  $\gamma = b/a = \text{const}$  степень окисления зависит только от значения произведения  $K_c a^2 \tau P^2$ . Эта номограмма позволяет легко определить значение  $\alpha$  для различных условий.



В зависимости от отношения  $\gamma = b/a$  расчетные формулы могут быть упрощены. Так, при недостатке кислорода, обозначая через  $\varepsilon = x \frac{a}{b}$  степень использования кислорода, характеризующую степень окисления NO [4], получаем уравнение

$$K_c \tau a^2 = \frac{\varepsilon}{(\gamma - 1)(1 - \varepsilon)} + \frac{1}{(\gamma - 1)^2} \ln \frac{\gamma(1 - \varepsilon)}{\gamma - \varepsilon}$$

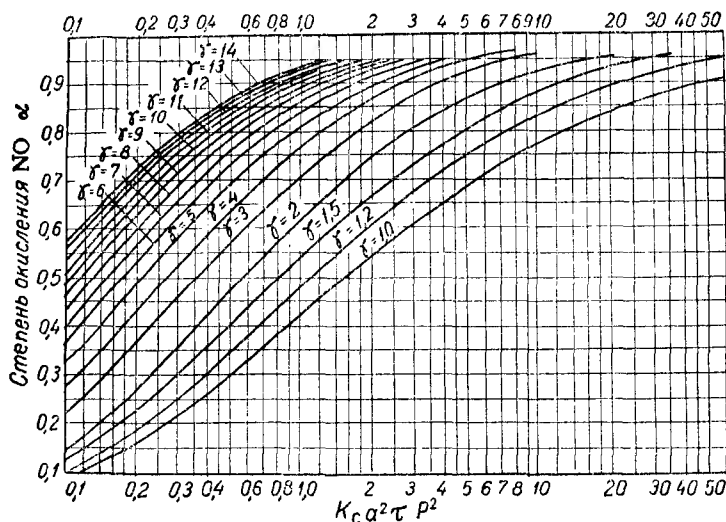


Рис. V.2. Номограмма для определения степени окисления окиси азота.

При эквимолекулярном отношении NO : O<sub>2</sub>, т. е. когда  $a = b$ , формула принимает вид:

$$2K_c \tau = \frac{1}{(1 - \alpha)^2 a^2} - \frac{1}{a^2}$$

При  $b/2a > 10$ , т. е. при большом избытке кислорода:

$$K_c \tau = \frac{\alpha}{ab(1 - \alpha)}$$

При большом избытке кислорода и низкой температуре:

$$K_c \tau = \frac{\alpha}{a(1 - \alpha)}$$

Таким образом, для определения степени окисления окиси азота кислородом, можно пользоваться либо приведенной формулой, либо номограммой Каржавина (см. рис. V.2).

**Пример V.6.** Определить время, необходимое для окисления наполовину окиси азота при 30 °С и  $3,6 \cdot 10^5$  Па (3,6 атм), если в газе содержится 8% NO и 6% (об.)  $O_2$ .

*Решение.* Для заданных условий:  $K_c = 2,65 \cdot 10^4$ ;

$$a = \frac{8 \cdot 273 \cdot 3,6}{2 \cdot 22,4 \cdot 100 (273 + 30)} = 0,0058 \text{ моль/дм}^3$$

$$b = \frac{6 \cdot 273 \cdot 3,6}{100 \cdot 22,4 (273 + 30)} = 0,00868 \text{ моль/дм}^3$$

$$x = \frac{2a\alpha}{2} = a\alpha = 0,0058 \cdot 0,5 = 0,0029$$

$$\gamma = \frac{0,00868}{0,0058} = 1,5$$

Подставляя известные значения, например в уравнение (V.13) и решая его относительно  $\tau$ , получим:  $\tau = 0,9$  с.

Можно выразить значения концентраций компонентов в % (об.), тогда:

$$a = \frac{8}{2} = 4; \quad b = 6; \quad \gamma = \frac{6}{4} = 1,5; \quad x = \frac{8}{2} \cdot 0,5 = 2,0$$

Подстановка этих значений в соответствующие уравнения дает то же значение  $\tau = 0,9$  с.

Аналогичным образом можно использовать парциальные давления компонентов газа, в атм.

Номограмма Каржавина значительно упрощает определение необходимого времени достижения заданной степени окисления. Для решения рассматриваемого примера необходимо сначала найти, зная заданную степень окисления  $\alpha = 0,5$  и  $\gamma = 1,5$ , значение произведения  $K_c a^2 P^2 \tau$ ; по рис. V.2 оно равно 0,8.

Затем, вычислив

$$K_c a^2 P^2 = 0,00428 \cdot 4^2 \cdot 3,6^2 = 0,889$$

находим

$$\tau = K_c a^2 P^2 \tau / K_c a^2 P^2 = 0,8 / 0,889 = 0,9 \text{ с}$$

**Пример V.7.** Нитрозный газ, содержащий 9% NO, 6% (об.)  $O_2$  и азот, должен быть окислен перед дальнейшей переработкой на 90%. Какой необходим окислительный объем, если часовое количество нитрозного газа при 30 °С и  $1 \cdot 10^5$  Па (1 атм) составляет 20 000 м<sup>3</sup>.

*Решение.* Определим время, необходимое для окисления NO. Для заданных условий находим:

$$a = \frac{9}{2} = 4,5; \quad b = 6; \quad K_{об} = 0,00428; \quad \gamma = \frac{6}{4,5} = 1,33$$

$$\alpha = 0,9; \quad K_{об} a^2 P^2 = 0,00428 \cdot 4,5^2 \cdot 1^2 = 0,0867$$

По рис. V.2  $\alpha = 0,9$  и  $\gamma = 1,33$  соответствуют значению  $K_{об} a^2 P^2 \tau = 18$ . Время, необходимое для окисления, составит:

$$\tau = 18/0,0867 = 208 \text{ с}$$

Для обеспечения такой продолжительности окисления окислительный объем должен быть:

$$V = (20\,000 \cdot 208)/3600 = 1150 \text{ м}^3$$

**Пример V.8.** Для условий предыдущего примера подсчитать, насколько окислится газ в газоходе, если диаметр его 1 м, а длина 25 м. Нагревом газа за счет теплоты реакции окисления пренебречь.

*Решение.* Время пребывания газа в газоходе составляет

$$\tau = \frac{V_{ок}}{V_F} = \frac{\pi d^2 l \cdot 3600}{4V_F} = \frac{3,14 \cdot 1^2 \cdot 25 \cdot 3600}{4 \cdot 20\,000} = 3,53 \text{ с}$$

где  $V_{ок}$  — реакционный объем (объем газохода),  $\text{м}^3$ ;

$V_F$  — часовой расход нитрозного газа,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$d$  и  $l$  — диаметр и длина газохода, м.

Для определения по рис. V.2 степени окисления NO находим, что:

$$K_{об} a^2 P^2 \tau = 0,00428 \cdot 4,5^2 \cdot 1^2 \cdot 3,53 = 0,306; \quad \gamma = 1,33$$

Для найденных условий  $\alpha = 0,27$ , т. е. нитрозный газ окислится на 27%.

**Пример V.9.** Нитрозный газ, содержащий 7% NO, 5% (об.)  $O_2$  и азот, окисляется на 30%. Определить состав газа после окисления.

*Решение.* 1000  $\text{м}^3$  исходного газа содержат,  $\text{м}^3$ :

NO . . . . .	$1000 \cdot 0,07 = 70$
$O_2$ . . . . .	$1000 \cdot 0,05 = 50$
$N_2$ . . . . .	$1000 - (70 + 50) = 880$

---

Всего . . . . . 1000

Образовалось  $NO_2$  в результате окисления:  $70 \cdot 0,3 = 21 \text{ м}^3$ .

Осталось NO:  $70 - 21 = 49 \text{ м}^3$ .

Израсходовано кислорода на окисление NO:  $21 \cdot 0,5 = 10,5 \text{ м}^3$ .

Осталось кислорода в газе:  $50 - 10,5 = 39,5 \text{ м}^3$ .

Таким образом, состав газа после окисления:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
NO <sub>2</sub> . . . . .	21	2,12
NO . . . . .	49	4,96
O <sub>2</sub> . . . . .	39,5	3,99
N <sub>2</sub> . . . . .	880,0	88,93
<b>В с е г о . . . . .</b>	<b>989,5</b>	<b>100,00</b>

**Пример V.10.** Газовая смесь состоит из окиси азота и кислорода. Найти концентрацию кислорода при которой содержащаяся в смеси окись азота окисляется с максимальной скоростью. Температура газов, при которой протекает окисление, менее 150 °С.

*Решение.* В условиях практической необратимости скорость реакции  $2NO + O_2 = 2NO_2$  выражается формулой

$$v = K_c x^{2b}$$

где  $K_c$  — константа скорости реакции;

$x$  — концентрация NO в любой момент времени;

$b$  — концентрация O<sub>2</sub>.

При условии выражения концентрации газов в объемных процентах  $b = 100 - x$  и:

$$v = K_c x^2 (100 - x) = K_c (100x^2 - x^3)$$

Найдем первую производную этой функции и приравняем ее нулю:

$$\frac{dv}{dx} = K_c (200x - 3x^2) = 0$$

Так как  $K_c \neq 0$ , то  $200x - 3x^2 = 0$ .

Решая последнее уравнение, находим  $x_1 = 0$ ;  $x_2 = 66,7\%$ . Для того, чтобы установить, какое из полученных значений  $x$  соответствует максимальной скорости окисления, найдем вторую производную функции:

$$\frac{d^2v}{dx^2} = K_c (200 - 6x)$$

Подставляя значения  $x_1$  и  $x_2$ , находим, что при  $x = x_1 = 0$  вторая производная больше нуля, т. е. скорость окисления минимальна при концентрации окиси азота, равной нулю, что очевидно также из физического смысла задачи. При  $x = x_2 = 66,7\%$  вторая производная равна  $K_c (200 - 6 \cdot 66,7)$ , т. е. меньше нуля. Следовательно, функция, т. е. скорость окисления имеет максимальное значение.

Если  $x = 66,7\%$ ,  $b = 100 - 66,7 = 33,3\%$ , то скорость окисления окиси азота максимальна тогда, когда в газовой смеси содержится 33,3% O<sub>2</sub>, т. е. при стехиометрическом соотношении  $b : x = 0,5$ . Поскольку в процессе реакции стехиометрическое соотношение сохраняется, то при содержании в исходной смеси

33,3%  $O_2$  скорость реакции максимальна в течение всего процесса. Этот вывод справедлив для реакции окисления при любой температуре, при которой она практически необратима, так как полученный результат не зависит от значения константы скорости реакции  $K_c$ .

**Пример V.11.** Решить задачу, аналогичную предыдущей, но для случая, когда в газовой смеси, помимо окиси азота и кислорода, содержатся и другие компоненты, не принимающие участия в химической реакции окисления окиси азота. Определить, при каком отношении  $b : x$  скорость окисления максимальна.

*Решение.* Обозначим через  $z$  объемную концентрацию компонентов газа, не участвующих в реакции. Остальные обозначения — те же, что и в предыдущей задаче.

В этом случае  $x + b + z = 100\%$  и  $b = 100 - z - x$ . Подставляем это значение  $b$  в основное кинетическое уравнение

$$v = K_c x^2 (100 - z - x) = K_c [(100 - z)x^2 - x^3]$$

где  $K_c = \text{const}$ .

Находим первую частную производную этой функции по  $x$  и приравняем ее нулю:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = K_c [2(100 - z)x - 3x^2] = 0$$

Находим корни последнего уравнения:

$$x_1 = 0; \quad x_2 = \frac{2}{3}(100 - z)$$

Подставив значения этих корней во вторую частную производную по  $x$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = K_c [2(100 - z) - 6x]$$

убеждаемся, что максимуму скорости окисления соответствует значение:

$$x = \frac{2}{3}(100 - z)$$

Так как  $b = 100 - z - x$ , то  $b = (100 - z) - \frac{2}{3}(100 - z) = \frac{1}{3}(100 - z)$ .

Следовательно, заданному условию максимальной скорости окисления отвечает отношение  $b : x = 0,5$ , т. е., как и в предыдущем примере, стехиометрическое отношение. Отсюда делаем вывод, что скорость окисления окиси азота кислородом всегда максимальна при концентрации кислорода в смеси, вдвое меньшей, чем концентрация окиси азота, вне зависимости от того, присутствуют ли в смеси другие компоненты, не принимающие участия в реакции и в каких количествах.

**Пример V.12.** Содержащий окись азота газ смешивают с воздухом. Определить, при каком содержании кислорода в полученной смеси скорость окисления азота максимальна и какой объем добавляемого к газу воздуха обеспечивает это количество кислорода в смеси.

Примем обозначения:

$x$  — число объемов воздуха, добавляемого к 1 объему исходного газа;

$a$  — объемная доля окиси азота в исходном газе;

$b$  — объем кислорода, вводимого с воздухом на 1 объем исходного газа;

$c$  — объемная доля прочих (инертных) компонентов в исходном газе;

$n$  — объем азота, вводимого в смесь с воздухом.

*Решение.* Из условия задачи следует

$$a + b + c + n = 1 + x$$

причем  $a + c = 1$  и  $b + n = x$ .

Так как воздух содержит 20,8%  $O_2$  и 79,2% (об.)  $N_2$ , то справедливо:

$$\frac{79,2}{20,8} b = n = 3,81b$$

Поэтому  $x = 4,81$  и  $b = x/4,81$ .

Концентрации компонентов смеси, выраженные в объемных долях:

$$\text{окси азота} \quad \frac{a}{1+x}$$

$$\text{кислорода} \quad \frac{b}{1+x} = \frac{x}{4,81(1+x)}$$

Подставляя их в выражение для скорости окисления окиси азота  $v = K_c [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ , получим:

$$v = K_c \frac{a^2}{(1+x^2)^2} \cdot \frac{x}{4,81(1+x)} \quad \text{или} \quad v = K_c \frac{a^2}{4,81} \cdot \frac{x}{(1+x)^3}$$

Для определения значения  $x$ , при котором скорость окисления  $v$  имеет максимум при заданном  $a$ , находим первую производную от  $v$  по  $x$  и приравниваем ее нулю:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{K_c a^2}{4,81} \cdot \frac{1-2x}{(1+x)^4} = 0$$

Производная обращается в нуль при  $x = 0,5$ .

Таким образом, при  $x = 0,5$ , т. е. при добавлении к 1 объему исходного газа 0,5 объема воздуха, состав газовой смеси будет удовлетворять условию максимальной скорости окисления окиси азота.

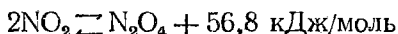
Соответствующая этому концентрация кислорода в смеси должна быть равной:

$$\frac{x}{4,81(1+x)} = \frac{0,5}{4,81(1+0,5)} = 0,0693, \text{ т. е. } 6,93\% \text{ (об.)}$$

Итак, при смешении не содержащего кислорода нитрозного газа с воздухом, состав смеси, соответствующий максимальной скорости окисления NO, получается при добавлении к газу вдвое меньшего объема воздуха (для любого данного состава исходного газа); этим обеспечивается концентрация кислорода в смеси, равная 6,93% (об.). При такой концентрации кислорода, вне зависимости от концентрации окисла азота в исходном газе, скорость окисления максимальна. Эта скорость, максимальная в начале процесса, остается относительно максимальной в течение всего процесса, если концентрацию кислорода поддерживать равной 6,93% (об.).

#### ОБРАЗОВАНИЕ ЧЕТЫРЕХОКСИ И ТРЕХОКСИ АЗОТА

Константа равновесия реакции полимеризации двуокиси азота



$$K'_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

в области низких концентраций NO<sub>2</sub> определяется по формуле:

$$\lg K'_p = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484T - 7,144 \cdot 10^{-6}T^2 + 3,062$$

Если концентрация C<sub>NO</sub> > 10% (об.), константа равновесия выражается [4] следующими эмпирическими уравнениями:

$$25^\circ\text{C} \dots K'_p = 0,1426 - 0,7588C_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$35^\circ\text{C} \dots K'_p = 0,3183 - 1,591C_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$45^\circ\text{C} \dots K'_p = 0,6706 - 3,382C_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

Здесь C<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> — содержание окислов азота, пересчитанное на N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, моль/дм<sup>3</sup>;

$$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{g_{\text{NO}_2} + g_{\text{N}_2\text{O}_4}}{92,02V} = \frac{0,5P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}$$

где g<sub>NO<sub>2</sub></sub> и g<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> — масса окислов азота, г;  
92,02 — молекулярная масса N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;  
V — объем газа при условии полимеризации всех молекул NO<sub>2</sub>, дм<sup>3</sup>;

P<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> и P<sub>NO<sub>2</sub></sub> — парциальные давления NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, атм.

Обозначив степень диссоциации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> через x и общее давление N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NO<sub>2</sub> через P и подставив константы равновесия,

получим следующее уравнение для расчета степени диссоциации  $N_2O_4$ :

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + 4P/K'_p}} = \sqrt{\frac{K'_p}{K + 4P}}$$

Если  $C_{NO_2} < 10\%$ , то, используя обозначения:

$2a$  — содержание  $NO_2$ , доли единицы;

$\alpha$  — степень полимеризации, доли единицы;

$P$  — общее давление, атм

находим:

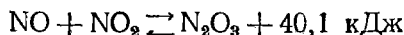
$$P_{NO_2} = \frac{2a(1-\alpha)}{1-\alpha\alpha} P; \quad P_{N_2O_4} = \frac{\alpha\alpha}{1-\alpha\alpha} P$$

Окончательно:

$$K'_p = \frac{4a^2(1-\alpha)^2 P}{(1-\alpha\alpha)\alpha}$$

Скорости полимеризации  $NO_2$  и диссоциации  $N_2O_4$  очень велики; при  $25^\circ C$  равновесие устанавливается за  $\sim 10^{-4}$  с.

Если в нитрозном газе наряду с  $NO_2$  присутствует и  $NO$ , то образуется также и  $N_2O_3$ :



Эта реакция обратима. Скорость ее, так же как и скорость диссоциации  $N_2O_4$ , очень велика; равновесие устанавливается за  $\sim 0,1$  с.

Константу равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{P_{NO} P_{NO_2}}{P_{N_2O_3}}$$

можно определить [4] по следующим уравнениям

$$25^\circ C \quad \dots \quad K_p = 2,105 - 45,63C_{N_2O_3}$$

$$35^\circ C \quad \dots \quad K_p = 3,673 - 78,11C_{N_2O_3}$$

$$45^\circ C \quad \dots \quad K_p = 6,88 - 196,4C_{N_2O_3}$$

где  $C_{N_2O_3}$  — содержание  $NO$ ,  $NO_2$  и  $N_2O_4$  в пересчете на  $N_2O_3$ , моль/дм<sup>3</sup>;

$$C_{N_2O_3} = 0,5 (P_{NO} + P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4}) \frac{1}{RT}$$

Определение равновесной концентрации  $N_2O_3$  осложняет протекающая параллельно реакция полимеризации  $NO_2$ .

Примем для эквимолекулярной смеси  $NO$  с  $NO_2$  обозначения:

$2a$  — содержание  $NO$  и  $NO_2$  в газе, доли единицы;

$\alpha$  — степень полимеризации  $NO_2$ , доли единицы;



$\beta$  — степень превращения  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , доли единицы;  
 $P$  — общее давление, атм.

Тогда в условиях равновесия газ содержит

$\text{N}_2\text{O}_4$	. . . . .	0,5 $\alpha$
$\text{N}_2\text{O}_3$	. . . . .	$a\beta$
$\text{NO}_2$	. . . . .	$a - a\alpha - a\beta$
$\text{NO}$	. . . . .	$a - a\beta$
инертные газы	. . . . .	$1 - 2\beta$

---

Всего . . . . .  $1 - 0,5a\alpha - a\beta$

Парциальные давления компонентов при равновесии:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,5a\alpha P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}; \quad P_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{a\beta P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{(a - a\alpha - a\beta) P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}; \quad P_{\text{NO}} = \frac{(a - a\beta) P}{1 - 0,5a\alpha - a\beta}$$

Отсюда уравнения равновесия:

$$K'_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{a(1 - \alpha - \beta)^2 P}{(1 - 0,5a\alpha - a\beta) 0,5a} \quad (\text{V.17})$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_3}} = \frac{a(1 - \beta)(1 - \alpha - \beta) P}{(1 - 0,5a\alpha - a\beta) \beta} \quad (\text{V.18})$$

Для определения  $\alpha$  и  $\beta$  необходимо решать совместно эти два уравнения.

**Пример V.13.** Рассчитать степень полимеризации  $\text{NO}_2$  при 45 °С и давлении  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  [в пересчете на  $\text{NO}_2$  (т. е.  $P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ )], равном  $0,5 \cdot 10^5$  Па (0,5 атм). Общее давление  $1 \cdot 10^5$  Па (1 атм). Кроме окислов азота, в газе содержится азот.

*Решение.* Находим:

концентрацию  $\text{N}_2\text{O}_4$  —

$$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,5 \cdot 0,5}{0,0821 (273 + 45)} = 0,00956 \text{ моль/дм}^3$$

константу равновесия —

$$K'_p = 0,6706 - 3,382 \cdot 0,00956 = 0,6382$$

Определяем степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

$$x = \sqrt{\frac{0,6382}{0,6382 - 4 \cdot 0,5}} = 0,706$$

Следовательно, степень полимеризации  $\text{NO}_2$  составит:

$$\alpha = 1 - 0,706 = 0,294 \text{ или } 29,4\%$$

### Равновесный состав газа

	атм	Па	% (об.)
$P_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x} P = \frac{2 \cdot 0,706}{1+0,706} \cdot 0,5 = 0,414$	0,5	$0,4 \cdot 10^5$	41,4
$2P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} P = \frac{1-0,706}{1+0,706} \cdot 0,5 = 0,086$	0,5	$0,87 \cdot 10^4$	8,6
$P_{\text{N}_2} = 1 - (0,414 + 0,086) = 0,5$		$5,06 \cdot 10^4$	50

**Пример V.14 \***. Определить равновесный состав газа, содержащего 50% NO и 50% (об.) NO<sub>2</sub> при 25 °С и 1·10<sup>5</sup> Па (1 атм). Константы равновесия:

$$K'_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0,145; \quad \text{и} \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{N}_2\text{O}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 1,4$$

*Решение.* Подставим известные величины в уравнения (V.17) и (V.18):

$$0,145 = \frac{0,5(1-\alpha-\beta)^2}{(1-0,5\alpha-0,5\beta)0,5\alpha}$$

$$1,4 = \frac{0,5(1-\beta)(1-\alpha-\beta)}{(1-0,5\alpha-0,5\beta)\beta}$$

Решая эту систему уравнений, получаем:  $\alpha = 0,62$ ;  $\beta = 0,11$ .

В результате реакций образования N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> объем газовой смеси уменьшится и составит от первоначального (в долях единицы):

$$1 - 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,62 - 0,5 \cdot 0,11 = 0,79$$

Парциальные давления (в атм) компонентов газовой смеси в условиях равновесия:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,62}{0,79} = 0,1961$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,0697$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{0,5 - 0,5 \cdot 0,62 - 0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,171$$

$$P_{\text{NO}} = \frac{0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,11}{0,79} = 0,5632$$

Состав газа при равновесии, % (об.):

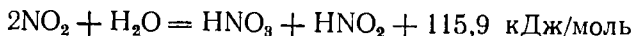
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	19,61	NO <sub>2</sub> . . . . .	17,10
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,97	NO . . . . .	56,32

\* См. [4, с. 111].

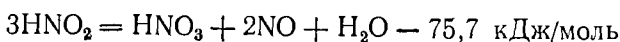
#### § 4. ПЕРЕРАБОТКА ОКИСЛОВ АЗОТА В АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

Азотную кислоту получают абсорбцией окислов азота водой и водными растворами азотной кислоты. С водой реагируют высшие окислы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; поэтому окись азота, образующаяся при конверсии аммиака кислородом, должна быть окислена.

В результате взаимодействия окислов азота с водой



образуется азотистая кислота, которая разлагается на  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}$ :

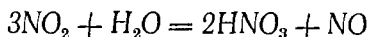


Зависимость константы равновесия реакции разложения азотистой кислоты от температуры следующая:

$t, ^\circ\text{C}$	25	35	45
$K_p$	29,4	51,0	80,0

Азотистая кислота устойчива только в очень разбавленных растворах и при температуре меньше  $0^\circ\text{C}$ .

Суммарная реакция образования азотной кислоты:



Согласно этой реакции, только  $2/3$  двуокиси азота превращается в азотную кислоту, а  $1/3$  восстанавливается до  $\text{NO}$ . Последняя должна быть вновь окислена до  $\text{NO}_2$ . Для полной переработки окислов азота в азотную кислоту необходимо окислить в 1,5 раза больше  $\text{NO}$ , чем ее вводится на абсорбцию.

Константу равновесия основной реакции образования азотной кислоты

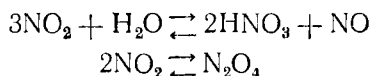
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{NO}_2}^3 P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

обычно рассматривают как произведение двух констант:

$$K_p = K_1 K_2 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3} \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Расчеты по определению равновесного состава окислов азота над растворами азотной кислоты можно производить, используя выражение для  $K_1$ . При этом условно принимаются, что  $K_1$  зависит только от температуры и концентрации азотной кислоты в растворе. Значения константы  $K_1$  (по данным Бердика и Фрида, см. [4 с. 125]) приведены на рис. V.3.

Определение равновесного состава окислов азота над азотной кислотой при их взаимодействии с растворами  $\text{HNO}_3$  основано на реакциях:



При этом принимают, что равновесие устанавливается без изменения концентрации азотной кислоты.

Если обозначить парциальные давления  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  в начальном газе через  $a$ ,  $b$  и  $c$ , а парциальное давление  $\text{NO}_2$  после абсорбции через  $x$ , то уравнение баланса окислов азота в момент равновесия будет

$$3(K_1x^3 - a) = (b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K_3}\right)$$

или

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_3} + x = 3a + b + 2c \quad (\text{V.19})$$

где  $K_1x^3$  и  $x^2/K_3$  — парциальные давления  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  при равновесии, атм;

$$K_3 = P_{\text{NO}_2}^3 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

Степень поглощения оксидов азота:

$$Z = \frac{(b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K_3}\right)}{b + 2c} \cdot 100, \% \quad (\text{V.20})$$

Степень превращения  $\text{NO}_2$  в азотную кислоту составит:

$$y = \frac{?}{3} Z \quad (\text{V.21})$$

Степень превращения окислов азота в азотную кислоту удобнее определять по отношению к их общему содержанию (давлению):

$$y' = \frac{P_{\text{II}} - P_{\text{K}}}{P_{\text{II}}} \cdot 100 \quad (\text{V.22})$$

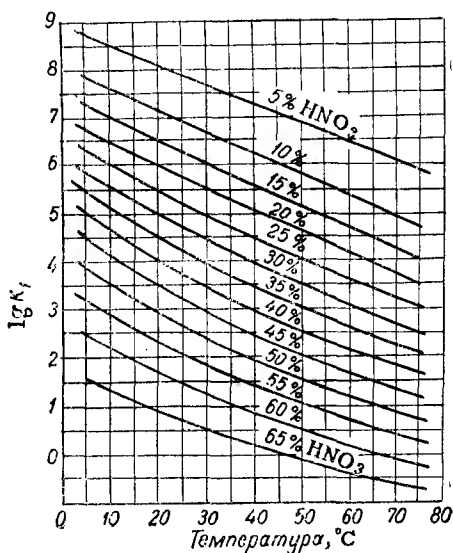


Рис. V.3. Значения частной константы равновесия окислов азота с азотной кислотой.

где  $P_n = a + b + 2c$  — парциальное давление окислов азота до абсорбции, атм;  
 $P_k = K_1 x^3 + 2x \cdot K_3 + x$  — парциальное давление окислов азота после достижения равновесия, атм.

Расчет равновесных условий по приведенному методу — путем решения уравнения третьей степени — весьма трудоемок.

Для определения равновесных условий можно воспользоваться следующим, более простым методом, сущность которого заключается в построении равновесной линии для заданных условий (концентрации кислоты, температуры) в координатах  $P_{NO+NO_2}$  —  $P_{NO_2}$  по результатам простых вычислений. Под  $P_{NO_2}$  имеется в виду сумма парциальных давлений двуокиси и четырехокиси азота в пересчете на  $NO_2$ , т. е.:

$$P_{NO_2} = 2P_{N_2O_4} + P_{NO_2}^*$$

Необходимые данные для построения равновесной кривой  $P_{NO_2} = f(P_{NO+NO_2})$  для любой концентрации азотной кислоты и температуры находят следующим образом.

Парциальные давления в газе:

$$NO_2 \text{ в равновесии с NO } P_{NO_2} = \sqrt[3]{P_{NO}/K_1} \quad (V.23)$$

$$NO_2 \text{ в равновесии с } N_2O_4 \quad P_{NO_2} = \sqrt{K_3 P_{N_2O_4}} \quad (V.24)$$

Подставляя  $P_{NO_2}$  из уравнения (V.23) в (V.24), получим:

$$P_{N_2O_4} = \sqrt[3]{P_{NO}^2/K_1 K_3} = \frac{1}{K_3} \sqrt[3]{P_{NO}^2/K_1} \quad (V.25)$$

Сумма парциальных давлений  $NO_2$  и  $N_2O_4$  в пересчете на  $NO_2$  из уравнений (V.23) и (V.25) равна:

$$\begin{aligned} P_{NO_2} &= P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4} = \sqrt[3]{P_{NO}/K_1} + \frac{2}{K_3} \sqrt[3]{P_{NO}^2/K_1} = \\ &= \sqrt[3]{P_{NO}/K_1} \left( 1 + \frac{2}{K_3} \sqrt[3]{P_{NO}/K_1} \right) \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} P_{NO_2} &= m \sqrt[3]{P_{NO}} \left( 1 + n \sqrt[3]{P_{NO}} \right) \quad (V.26) \\ m &= 1/K_1^{1/3}; \quad n = 2/K_3 K_1^{1/3} = 2m/K_3 \end{aligned}$$

Значения  $m$  и  $n$  легко вычислить, зная константы  $K_1$  и  $K_3$  для данных условий (табл. V.1).

Далее, задаваясь последовательно несколькими значениями  $P_{NO}$ , находят соответствующие им  $P_{NO_2}$ . Результаты расчетов наносят на график в координатах  $P_{NO_2}$  —  $P_{NO+NO_2}$  и, соединяя точки плавной линией, находят равновесную линию для заданных условий.

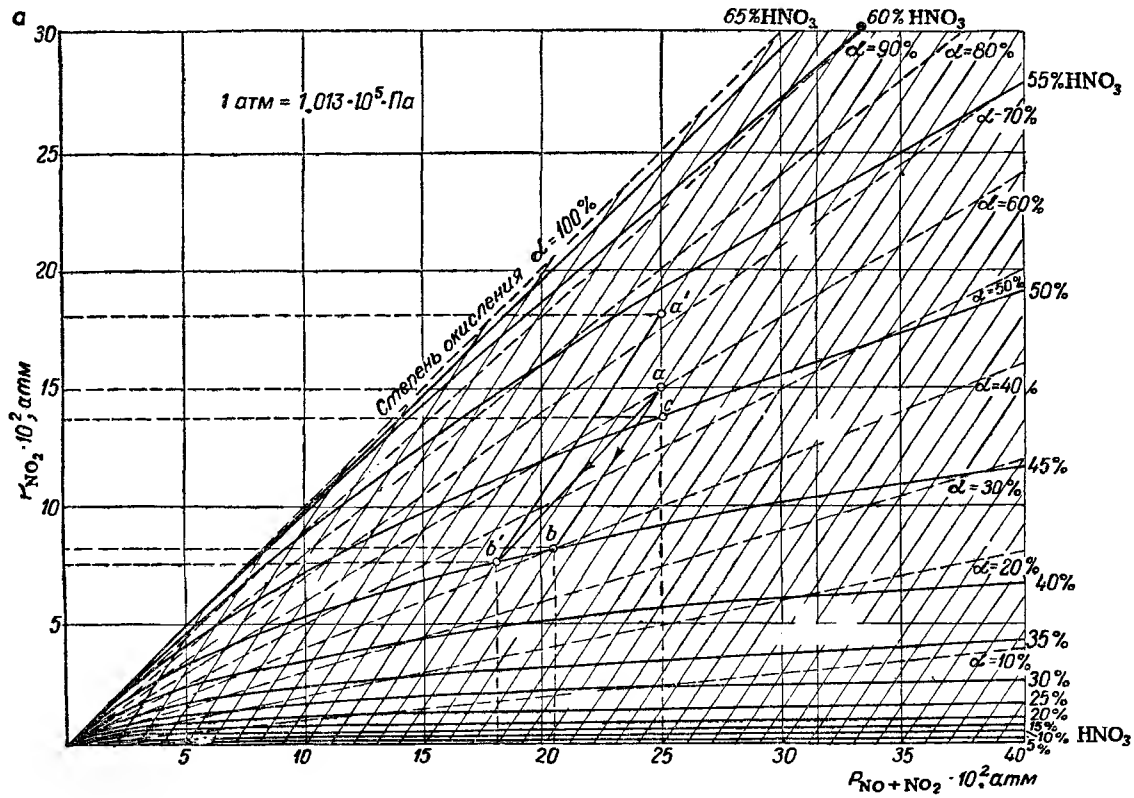
На рис. V.4 представлены линии равновесия окислов азота с растворами азотной кислоты различной концентрации.

Таблица V.1

Значения коэффициентов  $m \cdot 10^3$  и  $n \cdot 10^3$  для разных температур и концентраций азотной кислоты

$$m = 1/K_1^{1/2}; \quad n = 2/K_3 K_1^{1/2} = 2m/K_3; \quad K_1 = P_{\text{NO}}/P_{\text{NO}_2}^3; \quad K_3 = P_{\text{NO}_2}^2/P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

HNO <sub>3</sub> , % (масс.)	Коэффи- циенты	Температура, °C														
		10	15	20	25	30	35	40	45	60	55	60	65	70	75	80
5	<i>m</i>	1,51	1,7	2,0	2,34	2,76	3,17	3,7	4,33	5,01	5,9	6,91	7,96	9,12	10,47	12,1
	<i>n</i>	7,85	5,84	4,6	3,64	3,0	2,45	2,0	1,65	1,36	1,15	1,98	0,84	0,7	0,59	0,5
10	<i>m</i>	3,02	3,6	4,3	5,13	6,0	6,9	7,86	9,0	10,2	12,0	14,2	16,5	20,2	25,7	33,0
	<i>n</i>	15,7	12,2	9,7	8,0	6,6	5,4	4,35	3,5	2,75	2,22	1,98	2,77	1,52	1,44	1,31
15	<i>m</i>	4,62	5,8	7,0	8,26	9,7	11,6	13,6	15,3	18,5	21,5	25,7	30,1	36,0	42,3	49,4
	<i>n</i>	24,0	19,3	15,7	12,9	10,7	8,9	7,3	6,1	4,99	4,23	3,7	3,1	2,73	2,38	2,1
20	<i>m</i>	6,85	8,3	10,2	12,1	14,6	17,2	20,8	24,3	28,7	34,2	40,0	47,0	55,6	65,5	80
	<i>n</i>	35,6	28,4	23,1	18,85	15,6	12,8	11,0	9,2	7,75	6,6	5,81	5,0	4,3	3,68	3,1
25	<i>m</i>	9,55	12,1	14,7	17,8	22,1	26,0	31,4	37,2	43,3	51,6	61,5	71,7	84,0	97,7	113
	<i>n</i>	49,7	40,8	33,8	27,8	23,4	19,6	16,5	14,0	11,7	10,1	8,7	7,5	6,4	5,49	4,7
30	<i>m</i>	13,3	17,7	21,2	26,1	32,3	39,0	47,0	55,3	65,8	77,0	90	105	122	141	165
	<i>n</i>	69,0	56,3	48,0	40,7	34,8	29,7	25,0	21,2	17,76	15,5	13,4	11,6	8,71	7,93	6,6
35	<i>m</i>	19,0	25,0	31,6	38,3	46,3	56,2	68,0	80,0	94,2	110	129	151	176	201	238
	<i>n</i>	98,7	83,0	71,0	59,7	51,5	44,0	37,1	31,2	25,4	21,0	19,6	15,4	13,0	11,3	9,6
40	<i>m</i>	27,5	35,0	46,1	57,0	68,7	83,0	99,1	115	136	158	183	212	244	281	330
	<i>n</i>	143	123	104	89,1	76,0	64,2	54,0	45,0	37,0	31,0	26,2	22,3	18,0	15,8	13,2
45	<i>m</i>	41,5	56	71	87,1	105	125	152	170	199,5	290	264	310	357	407	481
	<i>n</i>	216	187	162	136	116	97	80,6	66,1	54,0	45,2	38,1	32,0	27,3	22,8	18,2
50	<i>m</i>	65,5	84	108	130	157	188	221	253	292	334	384	440	506	580	683
	<i>n</i>	340	286	242	203	172	145	120	98	78,9	65,0	54,0	46,0	37,0	32,6	27,0
55	<i>m</i>	106	134	170	202	244	280	323	372	436	510	570	650	740	832	950
	<i>n</i>	550	456	384	315	261	220	180	154	116	97	81	70	57,2	46,8	37
60	<i>m</i>	184,5	228	274	336	400	454	520	570	636	740	830	940	1070	1212	1400
	<i>n</i>	960	794	650	524	428	350	280	223	177	143	117	92	75	68,1	58
65	<i>m</i>	349	420	500	585	664	750	833	915	1040	1160	1280	1440	1600	1780	2040
	<i>n</i>	1815	1440	1150	913	720	590	470	370	280	224	183	152	122	100	83



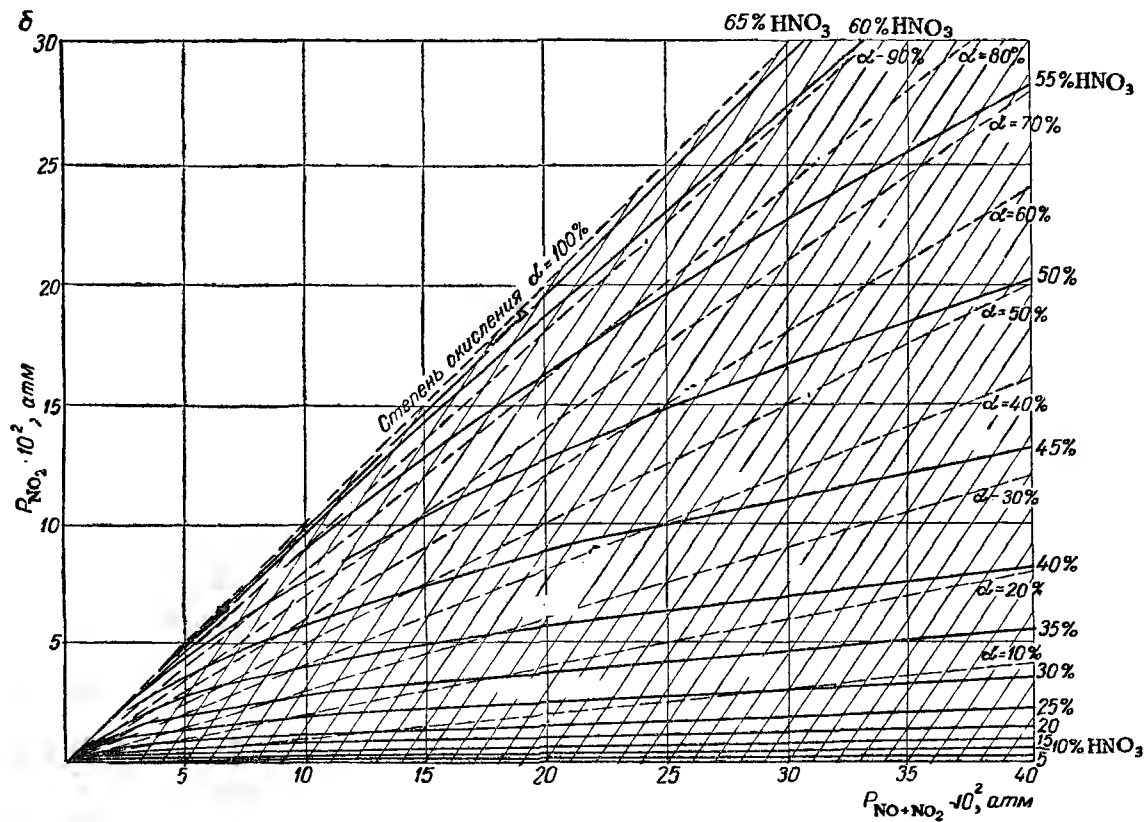
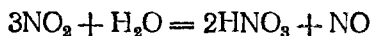


Рис. V.4. Номограмма для определения условий равновесия между оксидами азота (газ) и растворами азотной кислоты при 30 °C (а) и 35 °C (б).



На номограммы также нанесены линии постоянной степени окисления газа ( $\alpha$ ) и линии, характеризующие процесс переработки окислов азота в азотную кислоту согласно уравнению:



В изложенных методах расчетов равновесных условий между окислами азота и растворами азотной кислоты используются экспериментально установленные различными авторами зависимости между величиной  $K_1$ , концентрацией азотной кислоты и температурой. Однако для полной характеристики равновесия в этой системе необходимо учитывать еще одну независимую переменную, например, суммарное равновесное парциальное давление окислов азота.

В последнее время было экспериментально показано существенное влияние указанного фактора и необходимость его учета при определении равновесных условий в рассматриваемой системе. Особенно для концентраций азотной кислоты свыше 30%.

Для выполнения более надежных и точных расчетов по равновесию получена зависимость:

$$\begin{aligned} \lg K_1 = & 16,37 - 0,2889C_{\text{HNO}_3} - 0,1432t - 6,269P + \\ & + 7,794 \cdot 10^{-4}C_{\text{HNO}_3}t + 0,0684PC_{\text{HNO}_3} + 0,0335tP + \\ & + 1,220 \cdot 10^{-3}C_{\text{HNO}_3}^2 + 7,049 \cdot 10^{-4}t^2 + 1,968P^2 \end{aligned}$$

Здесь  $P = P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$  — сумма парциальных давлений окислов азота.

По этим же данным получены математические зависимости, связывающие все основные параметры равновесной системы нитрозный газ — азотная кислота, которые более точны и удобны для практических расчетов:

$$\begin{aligned} C_{\text{HNO}_3}^e = & - 11,65 + 1,5738\alpha + 214,35P + 2,4391t - \\ & - 3,3544 \cdot 10^{-2}\alpha^2 - 119,96P^2 - 0,109696t^2 + 3,251 \cdot 10^{-4}\alpha^3 + \\ & + 2,7145 \cdot 10^3P^3 + 1,7323 \cdot 10^{-3}t^3 - 1,0132 \cdot 10^{-6}\alpha^4 - \\ & - 2,0133 \cdot 10^3P^4 - 9,3738 \cdot 10^{-6}t^4 - 9,8064 \cdot 10^{-2}\alpha P + \\ & + 1,4207 \cdot 10^{-3}\alpha t + 0,32595Pt; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{NO}} = & 2,3215 - 0,06782C_{\text{HNO}_3}^e - 0,02502t + 3,1419P_{\text{NO}_2} + \\ & + 3,215 \cdot 10^{-4}C_{\text{HNO}_3} - 0,03722C_{\text{HNO}_3}P_{\text{NO}_2} - \\ & - 7,039 \cdot 10^{-3}P_{\text{NO}_2}t + 4,799 \cdot 10^{-4}C_{\text{HNO}_3}^2 + 9,9 \cdot 10^{-6}t^2 - \\ & - 0,4012P_{\text{NO}_2}^2; \end{aligned}$$

Решение последнего уравнения совместно с уравнением материального баланса переработки окислов азота от начальных концентраций до равновесных позволяет определить искомые  $P_{\text{NO}_2}$  и  $P_{\text{NO} + 2\text{N}_2\text{O}_4}$ . Здесь двуокись и четырехокись пересчитывают только на двуокись.

Пользуясь этими зависимостями, можно легко определить любой параметр системы в состоянии равновесия по трем заданным, например, концентрацию азотной кислоты равновесную с нитрозным газом определенной концентрации и степени окисленности при определенной температуре.

Для удобства выполнения расчетов без применения вычислительной техники по этим данным построена номограмма (рис. V.5), пользование которой иллюстрируется приводимым на ней примером.

Ранее было показано, что для расчета процесса абсорбции (переработки) окислов азота в  $\text{HNO}_3$  необходимо определять равновесный состав нитрозного газа, соответствующий кислоте определенной концентрации и какому-либо исходному составу. При этом принимается, что концентрация азотной кислоты остается неизменной (вследствие значительно большего количества связанного азота в жидкой фазе по сравнению с газовой).

Для полной характеристики равновесного состава нитрозного газа необходимо знать парциальные давления (концентрации) окиси азота  $P_{\text{NO}}$  и высших окислов азота в пересчете на двуокись азота  $P_{\text{NO}_2}$ . Определить этот равновесный состав можно, если решить систему из двух уравнений, одним из которых является уравнение материального баланса

$$(P_{\text{NO}_2}^{\text{H}} - P_{\text{NO}_2}) - 3(P_{\text{NO}} - P_{\text{NO}}^{\text{H}}) = 0$$

а другим — одно из уравнений равновесия, связывающих  $P_{\text{NO}}$  или  $P_{\text{NO}_2}$  с остальными факторами, например, для  $P_{\text{NO}}$ :

если  $C_{\text{HNO}_3} \geq 30\%$  —

$$P_{\text{NO}} = 2,3215 - 0,06782C_{\text{HNO}_3} - 0,02502t + 3,1419P_{\text{NO}_2} + \\ + 3,215 \cdot 10^{-4}C_{\text{HNO}_3}t - 0,03722C_{\text{HNO}_3}P_{\text{NO}_2} - 7,039 \cdot 10^{-3}P_{\text{NO}_2}t + \\ + 4,799 \cdot 10^{-4}C_{\text{HNO}_3}^2 + 9,9 \cdot 10^{-5}t^2 - 0,4012P_{\text{NO}_2}^2$$

если  $C_{\text{HNO}_3} < 30\%$  —

$$P_{\text{NO}} = 0,146 - 1,021 \cdot 10^{-2}C_{\text{HNO}_3} + 5,819 \cdot 10^{-5}t + 23,41P_{\text{NO}_2} - \\ - 3,130 \cdot 10^{-6}C_{\text{HNO}_3}t - 0,4878C_{\text{HNO}_3}P_{\text{NO}_2} + 1,076 \cdot 10^{-2}tP_{\text{NO}_2} + \\ + 1,809 \cdot 10^{-4}C_{\text{HNO}_3}^2 - 2,959 \cdot 10^{-5}t^2 - 64,17P_{\text{NO}_2}^2$$

Приведенные уравнения лежат в основе номограммы (рис. V.6). Использование этих данных позволяет получать наиболее точные результаты по равновесному составу нитрозного газа.

Окислы азота перерабатывают в азотную кислоту в башнях с насадкой, барботажных или пенных аппаратах.

В абсорбционных аппаратах, наряду с поглощением высших окислов азота, протекают процессы разрушения азотистой кислоты и окисления окиси азота.

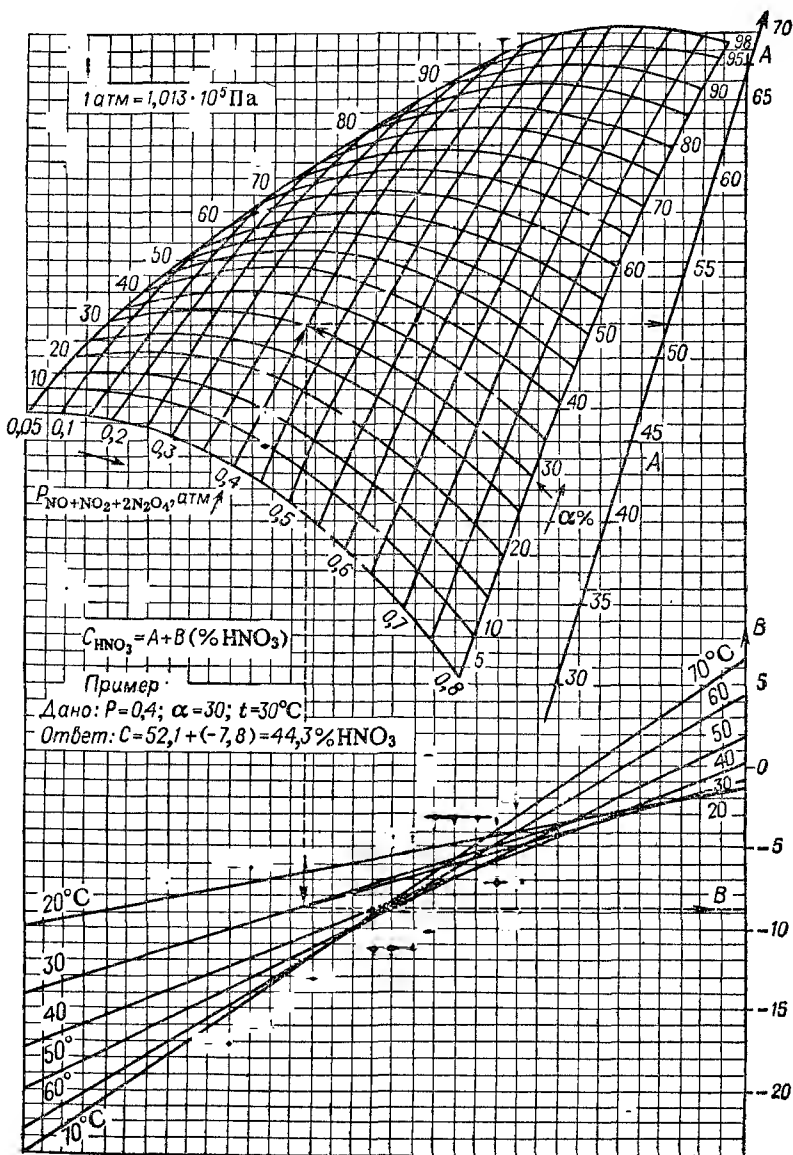


Рис. V.5. Номограмма для определения равновесных параметров системы окислы азота — растворы азотной кислоты.

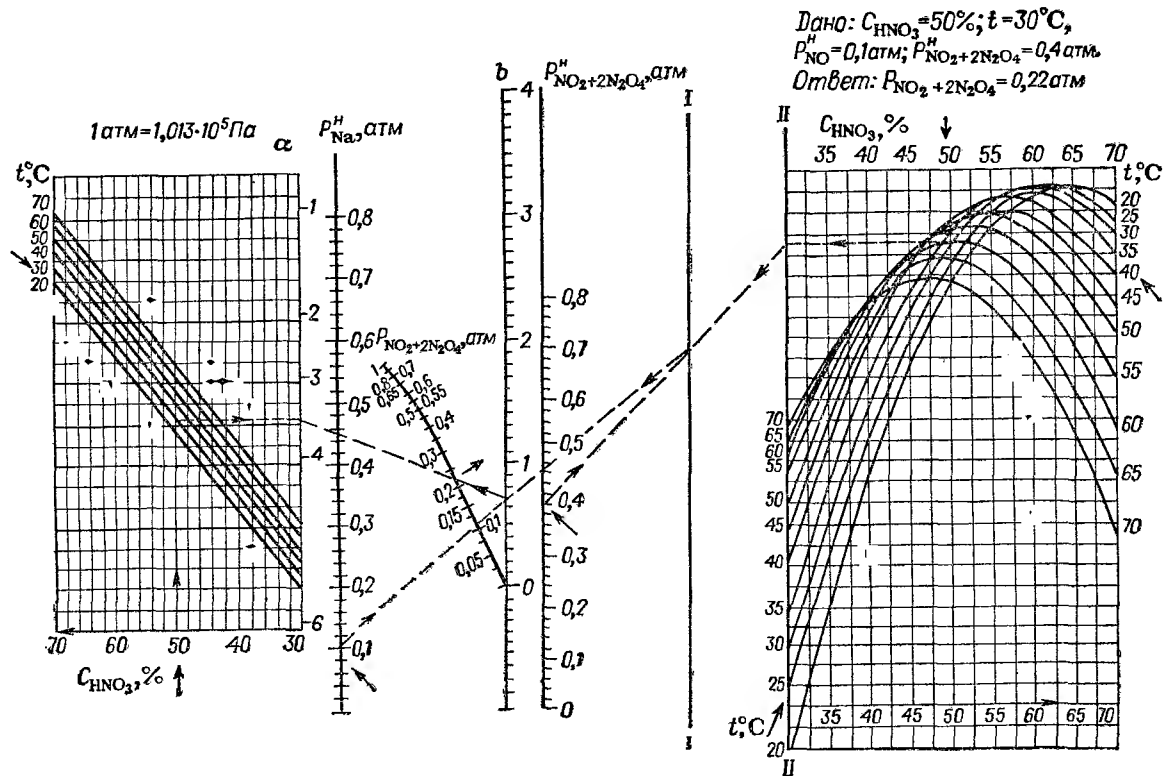


Рис. V.6. Номограмма для определения равновесного состава нитрозного газа взаимодействующего с азотной кислотой.

Обычно количество поглощенных окислов азота определяют по уменьшению их парциального давления.

Степень поглощения окислов азота определяют по формуле (V.22).

Так как реакция образования азотной кислоты обратима, то полностью переработать окислы азота на одной ступени абсорбции невозможно. Теоретически возможную степень переработки окислов азота на тарелке абсорбционного аппарата вычисляют по уравнению

$$y_T = \frac{P_H - P_P}{P_H} \quad (V.27)$$

где  $P_P$  — парциальное давление окислов азота, равновесное при данных условиях со средней концентрацией азотной кислоты на тарелке.

Степень достижения равновесных условий на каждой тарелке зависит от гидродинамического режима в абсорбере и характеризуется коэффициентом полезного действия (к. п. д.) тарелки:

$$\eta = \frac{y_T}{y'} = \frac{P_H - P_K}{P_H - P_P} \quad (V.28)$$

Особенно интенсивно переработка окислов азота в азотную кислоту протекает в аппаратах, работающих по пенному режиму. Обусловлено это тем, что при указанном режиме интенсифицируется не только поглощение высших окислов азота, но ускоряется также и окисление NO за счет частичного протекания этого процесса в жидкой фазе.

К. п. д. одной тарелки пенного аппарата при производстве азотной кислоты под атмосферным давлением можно вычислить по уравнению:

$$\eta = AP_H^q C^r \alpha^{0,18} P_{O_2}^{0,06} t^{-0,13} W^{-0,29} H^{0,3} \quad (V.29)$$

Оно справедливо в следующих пределах изменения абсолютных значений переменных параметров:

начальное парциальное давление окислов азота . . . . .	$P_H = 0,0005 - 0,17$ атм
концентрация азотной кислоты . . . . .	$C = 0-50\%$ $HNO_3$
степень окисления . . . . .	$\alpha = 0,01-1$
температура в слое пены . . . . .	$t = 10-50$ °C
скорость газа в полном сечении аппарата . . . . .	$W = 0,5-2,5$ м/с
высота слоя пены на решетке . . . . .	$H = 0,1-0,31$ м

Значение коэффициента  $A$  и показателей степеней  $q$  и  $r$  приведены ниже:

	$q$	$C < 45\%$		$C > 45\%$	
		$A$	$r$	$A$	$r$
$P_H < 0,05$	0,38	4,8	0	315	-1,1
$P_H > 0,05$	0,07	1,9	0	125	-1,1

Расчет значений к. п. д. одной тарелки барботажного аппарата в зависимости от условий (температуры, концентрации, давления и др.) можно вести по уравнениям, приведенным в [4, с. 24, 40, 57, 66; 5, с. 135].

Показано, что интенсивный барботаж нитрозного газа через слой азотной кислоты приводит к более глубокому окислению окиси азота кислородом по сравнению с гомогенным окислением. Это явление условно названо окислением окиси азота «в жидкой фазе». В некоторых случаях для выполнения точных расчетов необходимо учитывать окисление в жидкой фазе.

Степень окисления окиси азота в жидкой фазе  $\beta$  (отношение количества образовавшейся  $\text{NO}_2$  к количеству  $\text{NO}$ , поступившей с газом и регенерированной в процессе образования азотной кислоты) можно вычислить по уравнению:

$$\beta = B P_{\text{O}_2} P_{\text{H}}^{0,3} \alpha^k C^b t^{0,4} H^{0,37} W^{-0,34} \quad (\text{V.30})$$

Это уравнение справедливо при тех же условиях, что и уравнение (V.29).

Значения показателя степени  $k$ :

$\alpha$ . . . . .	1—0,75	0,75—0,5	0,5—0,25	0,25—0,01
$k$ . . . . .	4,3	1,8	0,7	0,17

Значения показателя степени  $b$ :

$$C_{\text{HNO}_3} < 20\% \quad b = 0; \quad C_{\text{HNO}_3} > 20\% \quad b = 0,36$$

Значения коэффициента  $B$ :

$\alpha$ / $C_{\text{HNO}_3}$	1—0,75	0,75—0,5	0,5—0,25	0,25—0,01
$< 20$	2,63	1,28	0,6	0,257
$> 20$	0,895	0,436	0,204	0,098

При расчете процесса абсорбции окислов азота при повышенном давлении для учета процесса окисления окиси азота в жидкой фазе можно использовать следующие уравнения:

$$\beta = 2,5 t^{0,4} P_1^{0,3} C^{(-0,116+0,1 \lg C)} W^{-0,36} H^{0,37} \times \\ \times P_2 \alpha^{(4,52-6,91 \lg \alpha + 3,16 \lg^2 \alpha - 0,337 \lg^3 \alpha)} \quad (\text{V.31})$$

где  $t$  — температура, °C;  
 $P_1$  и  $P_2$  — начальные парциальные давления окислов азота и кислорода, доли единицы;

$C$  — концентрация азотной кислоты, подаваемой на тарелку, %;

$W$  — скорость газа в свободном сечении абсорбера, м/с;

$\alpha$  — начальная степень окисления газа, доли единицы;

$H$  — высота слоя пены, м.

Отклонение опытных значений  $\beta_{оп}$  от вычисленных по этому уравнению не превышает  $\pm 15\%$  относительных.

**Пример V.15.** Определить равновесную концентрацию азотистой кислоты в 6%-ном растворе  $\text{HNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  и парциальном давлении окиси азота над раствором  $P_{\text{NO}} = 0,4$  атм.

*Решение.* По справочным данным находим, что 6%-ная  $\text{HNO}_3$  содержит 61,87 г  $\text{HNO}_3$  в 1 дм<sup>3</sup>. Отсюда  $C_{\text{HNO}_3} = 61,87/63 = 0,98$  моль/дм<sup>3</sup>.

Коэффициент активности азотной кислоты заданной концентрации  $f = 0,71$ . Константа равновесия реакции разложения азотистой кислоты при  $25^\circ\text{C}$   $K_p = 29,4$ .

Подставляя известные значения в уравнение константы равновесия реакции, получим равновесную концентрацию  $\text{HNO}_2$  в растворе для заданных условий:

$$C_{\text{HNO}_2} = \sqrt[3]{\frac{0,98^2 \cdot 0,71^2 \cdot 0,4^2}{29,4}} = 0,138 \text{ моль/дм}^3$$

**Пример V.16 \*** На абсорбцию поступает нитрозный газ, содержащий 2%  $\text{NO}$ ; 4,7%  $\text{NO}_2$  и 1,8% (об.)  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Абсорбцию ведут 50%-ной  $\text{HNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $1 \cdot 10^5$  Па (1 атм). Найти степень поглощения окислов азота, степень превращения их в азотную кислоту и состав газа после абсорбции, если будет достигнуто равновесие. Окисление  $\text{NO}$  кислородом в расчете не учитывать.

*Решение.* Согласно условию  $a = 0,02$ ;  $b = 0,047$  и  $c = 0,016$  атм. По рис. V.3  $\lg K_1 = 2,66$ ;  $K_1 = 456$ .

При определении  $K_1$  по диаграмме (рис. V.3) константу  $K_3$  следует находить по уравнению:

$$\lg K_3 = \lg \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251$$

которое использовалось при расчете данных для составления этой диаграммы:

$$\lg K_3 = -\frac{2866}{(273+25)} + \lg(273+25) + 6,251; \quad K_3 = 0,128$$

Подставляя известные величины в уравнение (V.19) баланса окислов азота в момент равновесия, получим равенство

$$3 \cdot 4,56x^3 + \frac{2x^3}{0,128} + x = 3 \cdot 0,02 + 0,047 + 2 \cdot 0,016$$

\* [4, с. 131].

решение которого относительно  $x$  дает парциальное давление  $\text{NO}_2$  при равновесии  $x = P_{\text{NO}_2} = 0,0385$  атм.

Парциальные давления  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{NO}$ , атм:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{x^2}{K_3} = \frac{0,0385^2}{0,128} = 0,0116$$

и

$$P_{\text{NO}} = K_1 x^3 = 456 \cdot 0,0385^3 = 0,026$$

Степень поглощения  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  по уравнению (V.20)

$$Z = \frac{(0,047 + 2 \cdot 0,016) - (0,0385 + 2 \cdot 0,0116)}{0,047 + 2 \cdot 0,016} \cdot 100 = 22\%$$

Степень превращения их в азотную кислоту [см. уравнение (V.21)]:

$$y = 2/3 \cdot 22 = 14,6\%$$

Степень превращения окислов азота в азотную кислоту при достижении равновесия относительно их первоначального общего содержания определяем по уравнению (V.22)

$$y' = \frac{P_{\text{H}} - P_{\text{K}}}{P_{\text{H}}} = \frac{0,099 - 0,0877}{0,099} = 0,114$$

где:

$$P_{\text{H}} = 0,02 + 0,047 + 0,032 = 0,099 \text{ атм}$$

$$P_{\text{K}} = K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K_3} + x = 456 \cdot 0,0385^3 + \frac{2 \cdot 0,0385^2}{0,128} + 0,0385 = 0,0877 \text{ атм}$$

**Пример V.17.** Определить значения  $P_{\text{NO}_2}$  и  $P_{\text{NO}+\text{NO}_2}$  для построения линии, характеризующей равновесие при  $t = 35^\circ\text{C}$  над 40%-ной  $\text{HNO}_3$ .

*Решение.* По табл. V.1 находим:  $m = 83,10^{-3}$ ,  $n = 64,2 \cdot 10^{-2}$ ; подстановка значений  $m$  и  $n$  в уравнение (V.26) дает:

$$P_{\text{NO}_2} = 0,083 \sqrt[3]{P_{\text{NO}}} (1 + 0,642 \sqrt[3]{P_{\text{NO}}})$$

Задаваясь несколькими значениями  $P_{\text{NO}}$ , вычисляем равновесные им  $P_{\text{NO}_2}$  и  $P_{\text{NO}+\text{NO}_2}$ , атм:

$P_{\text{NO}} \cdot 10^2$ . . .	1	3	6	10	14	20
$P_{\text{NO}} \cdot 10^2$ . . .	2,025	3,09	4,05	4,98	5,72	6,65
$P_{\text{NO}+\text{NO}_2} \cdot 10^2$	3,025	6,09	10,05	14,98	19,72	26,65

**Пример V.18.** Определить по номограмме рис. V.4, а равновесный состав газа при общем парциальном давлении окислов азота  $0,25 \cdot 10^5$  Па (0,25 атм) над 50%-ной  $\text{HNO}_3$  при  $30^\circ\text{C}$ .

*Решение.* Восстанавливаем перпендикуляр из точки (на оси абсцисс), соответствующей  $P_{\text{NO}+\text{NO}_2} = 0,25$  атм, до пересечения



с равновесной кривой для 50%  $\text{HNO}_3$  (точка  $c$ ). На оси ординат точке  $c$  соответствует  $P_{\text{NO}_2} = 0,137$  атм. Следовательно, степень окисления окислов азота ( $\alpha$ ), находящихся в равновесии с 50%-ной  $\text{HNO}_3$  при 30 °C равна:

$$\alpha = 0,137/0,25 = 0,552$$

при этом:  $P_{\text{NO}} = 0,25 - 0,137 = 0,113$  атм ( $0,1 \cdot 10^5$  Па).

**Пример V.18.** По номограмме рис. V.4,  $a$  найти максимальную концентрацию кислоты, которую теоретически возможно получить при абсорбции газа с общей нитрозностью  $P_{\text{NO}+\text{NO}_2} = 0,25$  атм и степенью окисления  $\alpha = 0,6$  при 30 °C.

*Решение.* По заданным параметрам газа находим по номограмме точку  $a$ . Интерполяцией определяем, что в равновесии с этим газом будет раствор, содержащий ~51%  $\text{HNO}_3$ .

**Пример V.19.** Определить по номограмме рис. V.4,  $a$  теоретически возможную степень переработки при поглощении 45%-ной  $\text{HNO}_3$  нитрозного газа, если в нем  $P_{\text{NO}+\text{NO}_2} = 0,25$  атм, степень окисления  $\alpha = 0,6$  при 30 °C (точка  $a$ ). Каков равновесный состав газа после абсорбции?

*Решение.* Поглощение описывается линией  $a - b$  до пересечения с равновесной кривой для 45%-ной  $\text{HNO}_3$  (точка  $b$ ). Точка  $b$  соответствует окончанию процесса. Общее парциальное давление окислов азота после поглощения  $P_{\text{NO}+\text{NO}_2} = 0,205$  атм, а степень превращения окислов азота:

$$y = \frac{0,25 - 0,205}{0,25} = 0,18$$

Давление двуокиси азота в газе 0,082 атм, а окиси азота — 0,205—0,082 = 0,123 атм, степень окисления нитрозного газа после абсорбции составит:

$$\alpha = 0,082/0,205 = 0,4$$

**Пример V.20.** Сколько следует добавить воздуха к нитрозному газу, поступающему на абсорбцию для того, чтобы содержание кислорода в выхлопном газе, обеспечивающее высокую скорость окисления  $\text{NO}$ , а следовательно, и переработку окислов азота в азотную кислоту, было 5% (об.). Нитрозный газ после окисления аммиака содержит, кмоль:

$\text{NO}$ . . . . .	17,65
$\text{O}_2$ . . . . .	6,9
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	33,6
$\text{N}_2$ . . . . .	111,95

Всего . . . . . 170,1

Состав воздуха: 79,1%  $\text{N}_2$  и 20,9% (об.)  $\text{O}_2$ .

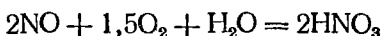
Принять степень окисления окислов азота в выхлопном газе равной нулю, степень кислотной абсорбции 90%, температуру выхлопных газов 30 °C.

*Решение.*

Количество получающейся азотной кислоты:  $17,65 \cdot 0,9 = 15,9$  кмоль.

Из абсорбционной зоны с газом уходит окислов азота:  $17,65 - 15,9 = 1,75$  кмоль.

Согласно уравнению



для образования кислоты необходимо кислорода:

$$15,9 \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 11,9 \text{ кмоль}$$

Дополнительно к имеющемуся в нитрозном газе необходимо ввести кислорода:  $11,9 - 6,9 = 5$  кмоль.

С этим кислородом поступит азота:  $(5 \cdot 0,791) / 0,209 = 18,9$  кмоль.

Для обеспечения содержания 5% (об.) кислорода в газе после абсорбции необходимо ввести еще воздух, а с ним поступит азота:

$$\frac{5 \cdot 0,791}{0,209} = 18,9\% \text{ (об.)}$$

Выхлопной газ при  $1,1 \cdot 10^5$  Па (1,1 атм) и  $30^\circ\text{C}$  содержит паров воды

$$\frac{4,25 \cdot 10^3}{1,1 \cdot 10^5} \cdot 100 = 3,9\%$$

где  $4,25 \cdot 10^3$  — парциальное давление паров воды при  $30^\circ\text{C}$ , Па.

Обозначив через  $x$  общее количество выхлопного газа, получим выражения для количеств:

кислорода  $0,05x$

азота  $111,95 + 18,9 + 0,189x$

паров воды  $0,0391x$

Решение уравнения:

$$x = 111,95 + 18,9 + 0,189x + 0,05x + 0,0391x + 1,75$$

позволяет найти:

$$x = 183,5 \text{ кмоль}$$

Следовательно, выхлопной газ содержит, кмоль:

кислорода  $183,5 \cdot 0,05 = 9,18$

азота  $183,5 \cdot 0,189 = 34,5$

Количество воздуха, которое необходимо добавить к нитрозному газу, кмоль:

$\text{O}_2$	.....	$5 + 9,18 = 14,18$
$\text{N}_2$	.....	$18,9 + 34,5 = 53,4$
Всего . . .		67,58

**Пример V.21.** Рассчитать состав нитрозного газа, поступающего в холодильник-конденсатор агрегата получения азотной кислоты, работающего под давлением  $7,3 \cdot 10^5$  Па (7,3 атм).

## Исходные данные

производительность агрегата 14,9 т/ч  $\text{HNO}_3$ ;  
 расход аммиачно-воздушной смеси (ABC) 48 000 м<sup>3</sup>/ч;  
 содержание  $\text{NH}_3$  в аммиачно-воздушной смеси 10,3% (об.);  
 степень превращения аммиака 0,94;  
 степень окисления окислов азота перед окислителем 0,57;  
 степень окисления окислов азота после окислителя 0,84.

*Решение.*

Рассчитываем объемы аммиака и воздуха, содержащихся в ABC (на один агрегат), м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{\text{NH}_3} = 4800 \cdot 0,103 = 4944$$

$$V_{\text{в}} = V_{\text{ABC}} - V_{\text{NH}_3} = 48000 - 4944 = 43056$$

В пересчете на 1000 кг кислоты (за вычетом потерь) это составляет 331,8  $\text{NH}_3$  и 2909 м<sup>3</sup> воздуха.

Воздух, поступающий на окисление аммиака, содержит, м<sup>3</sup>:  
 водяных паров —

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{в}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{100} = \frac{2909 \cdot 0,862}{100} = 25,075$$

кислорода —

$$V_{\text{O}_2} = (V_{\text{в}} - V_{\text{H}_2\text{O}}) C_{\text{O}_2} = (2909 - 25,075) \cdot 0,2077 = 598,9$$

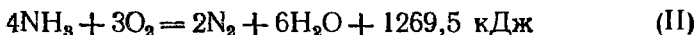
азота —

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{в}} - (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{O}_2}) = 2909 - (25,075 + 598,9) = 2285,025$$

Состав ABC на входе в контактный аппарат:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
$\text{NH}_3$ . . . . .	331,8	10,23
$\text{O}_2$ . . . . .	598,9	18,48
$\text{N}_2$ . . . . .	2285,025	70,51
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	25,075	0,77
Всего . . . . .	3240,8	100

Состав азотных газов, образующихся в результате окисления аммиака, находим, учитывая основные реакции, протекающие в контактном аппарате:



Стехиометрия этих реакций позволяет определить количества, м<sup>3</sup>:

окислов азота, образующихся по реакции I —

$$V_{\text{NO}} = V_{\text{NH}_3} \eta_{\text{к}} = 331,8 \cdot 0,94 = 311,9$$

азота, образующегося по реакции II —

$$V_{\text{N}_2} = 0,5 V_{\text{NH}_3} (1 - \eta_{\text{к}}) = 0,5 \cdot 331,8 (1 - 0,94) = 9,95$$

водяных паров, образующихся по реакциям I и II —

$$V_{H_2O} = 1,5V_{NH_3} = 1,5 \cdot 331,8 = 497,7$$

кислорода, расходуемого в реакциях I и II —

$$V_{O_2}^I = 1,25V_{NH_3}\eta_k = 1,25 \cdot 331,8 \cdot 0,94 = 389,8$$

$$V_{O_2}^{II} = 0,75V_{NH_3}(1 - \eta_k) = 0,75 \cdot 331,8 \cdot 0,06 = 14,93$$

Состав нитрозных газов на выходе из контактного аппарата:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
NO . . . . .	311,9	9,38
O <sub>2</sub> . . . . .	194,17	5,84
N <sub>2</sub> . . . . .	2294,9	69,04
H <sub>2</sub> O . . . . .	522,74	15,73

Всего . . . 3323,7 100

Нитрозные газы из контактного аппарата поступают в котел-утилизатор. В последнем NO частично окисляется до NO<sub>2</sub>:

$$V_{NO\alpha} = 311,9 \cdot 0,57 = 177,78 \text{ м}^3$$

На это расходуется кислорода  $177,78 \cdot 0,5 = 88,9 \text{ м}^3$ .

Из котла-утилизатора газы направляют в окислители. На выходе из котла-утилизатора (на входе в окислитель) нитрозный газ имеет следующий состав:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
NO . . . . .	134,12	4,146
NO <sub>2</sub> . . . . .	177,78	5,495
O <sub>2</sub> . . . . .	105,27	3,254
N <sub>2</sub> . . . . .	2294,9	70,944
H <sub>2</sub> O . . . . .	522,77	16,16

Всего . . . 3234,8 100

Определяем содержания NO<sub>2</sub> и NO на выходе из окислителя:

$$(NO + NO_2)\alpha = 311,9 \cdot 0,84 = 262,28 \text{ м}^3 \text{ NO}_2$$

$$311,9 - 262,28 = 49,62 \text{ м}^3 \text{ NO}$$

При этом расходуется кислорода:  $311,9(0,84 - 0,57) \cdot 0,5 = 42,25 \text{ м}^3$ .

Состав газа на выходе из окислителя:

	м <sup>3</sup>	% (об.)
NO . . . . .	49,62	1,55
NO <sub>2</sub> . . . . .	262,28	8,21
O <sub>2</sub> . . . . .	63,02	1,97
N <sub>2</sub> . . . . .	2294,9	71,88
H <sub>2</sub> O . . . . .	522,77	16,37

Всего . . . 3192,6 100

Пример V.22. Составить для условий предыдущего примера материальный и тепловой балансы холодильника-конденсатора

нитрозного газа агрегата по получению азотной кислоты, работающего под давлением  $7,3 \cdot 10^5$  Па (7,3 атм).

Расчет производится на 1000 кг  $\text{HNO}_3$ .

При расчете принять:

степень превращения окислов азота  $\alpha_a = 0,98$ ;

температура нитрозного газа на входе в холодильник-конденсатор  $160^\circ\text{C}$ ;

температура нитрозного газа на выходе из холодильника-конденсатора  $40^\circ\text{C}$ .

Состав поступающего газа в холодильник-конденсатор:

	м <sup>г</sup>	кг	кмоль	% (об.)
$\text{NO}$ . . . . .	49,62	66,45	2,215	1,55
$\text{NO}_2$ . . . . .	262,28	538,6	11,71	8,21
$\text{O}_2$ . . . . .	63,02	90,02	2,81	1,97
$\text{N}_2$ . . . . .	2294,9	2868,6	102,45	71,8
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	522,77	420,08	23,33	16,36
<b>Всего . . . . .</b>	<b>3192,59</b>	<b>3983,75</b>	<b>142,52</b>	<b>100</b>

Степень конденсации водяных паров принимаем  $\sim 90\%$ .

*Решение.*

По практическим данным в этих условиях образуется конденсат, содержащий 40%-ную  $\text{HNO}_3$ , что соответствует степени превращения окислов азота  $\sim 25\%$ .

Условно пересчитываем окислы азота, содержащиеся в нитрозном газе, на  $\text{NO}_2$ :

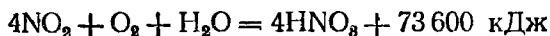
$$(\text{NO} + \text{NO}_2) = 2,215 + 11,71 = 13,92 \text{ кмоль}$$

### М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с

*Количество конденсата.* Количество двуокиси азота, превращенной в азотную кислоту, составит:

$$13,92 \cdot 0,25 = 3,48 \text{ кмоль}$$

На образование азотной кислоты по реакции



расходуется воды:  $3,48/2 = 1,74$  кмоль

Количество сконденсировавшейся воды  $x$ , пошедшей на образование 40%-ной  $\text{HNO}_3$ , можно вычислить по уравнению

$$\frac{3,48 \cdot 63 \cdot 100}{3,48 \cdot 63 + 18x} = 40; \quad x = 18,3 \text{ кмоль}$$

где  $18x$  — масса воды в конденсате, кг.

Всего сконденсировалось воды:  $1,74 + 18,3 = 20$  кмоль.

В газе осталось водяных паров:  $23,33 - 20 = 3,33$  кмоль.

Количество образовавшейся 40%-ной  $\text{HNO}_3$ :

$$3,48 + 18,3 = 21,78 \text{ кмоль.}$$

*Количество и состав газа после холодильника.*

На образование  $\text{HNO}_3$  пошло кислорода:  
 $3,48 \cdot 0,25 = 0,87$  кмоль.

В газе осталось, кмоль:

кислорода  $2,81 - 0,87 = 1,94$

окислов азота  $13,92 - 3,48 = 10,44$

Степень окисления газа  $\alpha$  после холодильника-конденсатора, полагая, что  $\text{NO}$  не окисляется:

$$\text{NO} - 2,215 \text{ кмоль}; \text{NO}_2 - 8,22 \text{ кмоль}; \alpha \approx 78\%$$

Газ, выходящий из холодильника-конденсатора, имеет следующий состав:

	кг	кмоль	% (об.)
NO . . . . .	66,45	2,215	1,87
NO <sub>2</sub> . . . . .	378,12	8,22	6,95
O <sub>2</sub> . . . . .	62,10	1,94	1,64
H <sub>2</sub> O . . . . .	59,90	3,33	2,82
N <sub>2</sub> . . . . .	2868,6	102,45	86,8
<hr/>			
Всего . . . . .	3435,2	118,15	100

Состав конденсата, кг:

HNO <sub>3</sub> . . . . .	$3,48 \cdot 63 = 219,2$
H <sub>2</sub> O . . . . .	$18,3 \cdot 18 = 329,4$
<hr/>	
Всего . . . . .	548,6

**Т е п л о в о й б а л а н с**

Теплота *поступает*, кДж:

с нитрозным газом  $142,52 \cdot 30,5 \cdot 160 = 635\ 315$

[305 — теплоемкость газа, поступающего в конденсатор, кДж/(кмоль · К)];

за счет конденсации паров воды —

$$(2780 - 4,18 \cdot 40) \cdot 20 \cdot 18 = 940\ 000$$

[2780 — теплота конденсации 1 кг пара, кДж];

при образовании азотной кислоты —

$$Q = qt = \frac{73600}{4} \cdot 3,48 = 64\ 100$$

[ $q$  — теплота образования безводной  $\text{HNO}_3$  (по реакции);  $t$  — количество образовавшейся кислоты, кмоль];

При разбавлении безводной кислоты до 40%-ной  $\text{HNO}_3$  —

$$28\ 400 \cdot 3,48 = 99\ 200$$

*Расход теплоты.*

Отводится теплоты, кДж:

газом из конденсатора —

$$(2,215 \cdot 29,0 + 8,22 \cdot 39,2 + 1,94 \cdot 29,6 + 3,33 \cdot 33,2 + 102,45 \cdot 28,6) \cdot 40 = 139\,500$$

[29,9; 39,2; 28,6; 29,6 и 33,2 — средние молярные теплоемкости компонентов нитрозного газа: NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, кДж/(кмоль · К)];

$$\text{кислотой } 548,6 \cdot 40 \cdot 3,041 = 66\,600$$

[3,041 — теплоемкость 40%-ной HNO<sub>3</sub>, кДж/(кмоль · К)].

По разности между количествами приходящей и расходуемой теплот определяем теплоту, отводимую охлаждающей водой:

$$695\,315 + 940\,000 + 64\,100 + 99\,200 - 139\,500 - 66\,600 = 1\,731\,000 \text{ кДж}$$

**Пример V.23.** Для условий предыдущего примера, рассчитать количество воды, необходимое для орошения абсорбционной колонны, а также выполнить расчет трех первых по ходу газа тарелок.

*Решение.* Исходя из практических данных по работе абсорбционной колонны агрегата получения азотной кислоты под давлением  $7,3 \cdot 10^5$  Па (7,3 атм), принимаем количество вводимого перед колонной добавочного воздуха равным 12 000 м<sup>3</sup>/ч. В пересчете на 1000 кг HNO<sub>3</sub> это составит:

$$12\,000/14,9 = 805,37 \text{ м}^3/\text{ч}$$

С этим воздухом поступает, м<sup>3</sup>:

водяных паров —

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{в}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{100} = \frac{805,37 \cdot 0,862}{100} = 6,94$$

кислорода —

$$V_{\text{O}_2} = (V_{\text{в}} - V_{\text{H}_2\text{O}}) C_{\text{O}_2} = (805,37 - 6,94) \cdot 0,2077 = 165,8$$

азота —

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{в}} - (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{O}_2}) = 805,37 - (6,94 + 165,8) = 632,6$$

Состав нитрозного газа на входе в колонну:

	кг	кмоль	% (об.)
NO	66,45	2,215	1,44
NO <sub>2</sub>	378,12	8,22	5,33
O <sub>2</sub>	298,9	9,34	6,06
H <sub>2</sub> O	65,5	3,64	2,36
N <sub>2</sub>	3659,3	130,7	84,82
Всего	4468,3	154,1	100

Рассчитываем абсорбцию по тарелкам, принимая свободный объем между тарелками  $\sim 0,6 \text{ м}^3$ .

Объемный расход газа при  $30^\circ$  и  $7,3 \text{ атм}$ :

$$\frac{154,1 \cdot 22,4 (273 + 30)}{3600 \cdot 273 \cdot 7,3} = 0,1457 \text{ м}^3/\text{с}$$

Продолжительность пребывания газа под первой тарелкой:

$$\tau = 0,6 / 0,1457 \approx 4 \text{ с}$$

Степень окисления окиси азота определяем по уравнению (V.15), стр. 199:

$$K_c \tau P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[ \frac{(b-a) \cdot \alpha}{(1-\alpha) a} + \ln \frac{1-\alpha}{1 - \frac{a}{b} \alpha} \right]$$

$$\gamma = b/a; \quad a = 0,0072; \quad b = 0,0606$$

$K_c$  — константа скорости окисления NO кислородом при  $30^\circ \text{C}$ , равная  $42,8$ ;

$$K_c \tau P^2 \alpha^2 = 42,8 \cdot 4 \cdot 7,3^2 \cdot 0,0072^2 = 0,474$$

$$\gamma = 8,4; \quad \alpha = 0,79$$

После окисления окиси азота газ содержит, кмоль:

NO . . . . .	(1 - 0,79) · 2,215 =	0,465
NO <sub>2</sub> . . . . .	0,79 · 2,215 + 8,22 =	9,97
O <sub>2</sub> . . . . .	9,34 - 0,5 · 0,79 · 2,215 =	8,46

На первую тарелку поступает:

	NO	NO <sub>2</sub> +2N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	Всего
количество, кмоль	0,465	9,97	8,46	3,64	130,7	153,23
давление, атм . .	0,022	0,475	—	—	—	7,3

Равновесное парциальное давление двуокиси азота  $P_{\text{NO}_2}$  на первой тарелке определяем по уравнению (V.19).

По диаграмме V.3 (стр. 211) находим значение  $K_1 = 56$  для  $30^\circ \text{C}$  и  $57\%$ -ной  $\text{HNO}_3$  (концентрация продукционной  $\text{HNO}_3$ , получаемой на промышленном агрегате, работающем при  $P = 7,3 \text{ атм}$ ) Значение  $K_3$  находим по формуле

$$\lg K_3 = -2866/T + \lg T + 6,251; \quad \lg K_3 = -2866/303 + \lg 303 + 6,251; \quad K_3 = 0,186$$

Составляем уравнение баланса окислов азота при равновесии:

$$3K_1 x^3 + 2 \frac{x^2}{K_3} + x = 3a + b + 2c;$$

$$3 \cdot 56 P_{\text{NO}_2}^3 + 2 \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{0,186} + P_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,022 + 0,475$$

Откуда равновесное парциальное давление  $P_{\text{NO}_2}$ :

$$P_{\text{NO}_2} = 0,119 \text{ атм}$$



Общее парциальное давление окислов азота при равновесии:

$$P_D = K_1 P_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2P_{\text{N}_2\text{O}}^2}{K_3} + P_{\text{NO}_x} = 56 \cdot 0,119^3 + \\ + \frac{2 \cdot 0,119^2}{0,186} + 0,119 = 0,366 \text{ атм}$$

Начальное парциальное давление окислов азота:

$$P_H = a + (b + 2c) = 0,022 + 0,475 = 0,497 \text{ атм}$$

Теоретически возможное уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения части их в  $\text{HNO}_3$ :

$$R_{\text{теор}} = P_H - P_D = 0,497 - 0,366 = 0,131 \text{ атм}$$

Рассчитываем к. п. д. тарелки или коэффициент достижения равновесия [4, с. 135]:

$$\eta = a + K C_{\text{HNO}_3} + 0,0041 P^{1,85} + 0,067h - 0,002t - 0,43W \\ K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} P - 0,015W$$

Принимаем линейную скорость газа  $W$  в свободном объеме равной 0,3 м/с; тогда:

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 7,3 - 0,015 \cdot 0,3 = 0,00406$$

Если диаметр отверстий в ситчатых тарелках равен  $d = 2,2$  мм, а площадь свободного их сечения  $S \approx 3,39\%$ , то:

$$\lg a = -0,35 - 0,01S - 0,357 \lg d; \\ \lg a = -0,15 - 0,01 \cdot 3,39 - 0,357 \lg 2,2 \\ \lg a = -0,515; \lg a = \bar{1},485; a = 0,306$$

Расстояние между слоем кислоты, находящейся на тарелке, и следующей тарелкой равно 0,5 м, температура кислоты 30 °С и концентрация продукционной кислоты 57%. В этом случае:

$$\eta = 0,306 + 0,0041 \cdot 57 + 0,0041 \cdot 7,3^{1,85} + \\ + 0,067 \cdot 0,5 - 0,002 \cdot 30 - 0,43 \cdot 0,3 = 0,546$$

Практическое уменьшение парциального давления окислов азота с учетом того, что равновесие не достигнуто, равно:

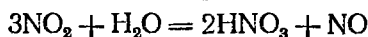
$$R_{\text{практ}} = R_{\text{теор}} \eta = 0,131 \cdot 0,546 = 0,0715 \text{ атм}$$

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту, может быть вычислено по формуле

$$y = \frac{P_H - P_K}{P_H} m = \frac{0,0715}{0,497} \cdot 10,43 = 1,5 \text{ кмоль}$$

где  $m$  — количество окислов азота в поступающем на абсорбцию газе, кмоль.

На образование кислоты по реакции



израсходовано  $\text{NO}_2$ :

$$1,5y = 1,5 \cdot 1,5 = 2,25 \text{ кмоль}$$

При этом регенерировалось  $\text{NO}$ :  $0,5y = 0,5 \cdot 1,5 = 0,75$  кмоль.  
Содержание в газе:

$\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  1,215 и 7,72 кмоль или 0,008 и 0,051 мол. долей кислорода  $8,46 / (153,23 - 1,5) = 0,056$  мол. долей

Определим степень окисления окиси азота под второй тарелкой. Расчет производится аналогично расчету для первой тарелки.

$$a = 0,004; b = 0,056; \gamma = b/a = 14; \tau = 4 \text{ с}$$

$$P = 7,3 \text{ атм}; K_c = 42,8$$

$$K_c \tau P^2 a^2 = 42,8 \cdot 4 \cdot 7,3^2 \cdot 0,004^2 = 0,146$$

$$\alpha = 0,65$$

Газ после окисления окиси азота под второй тарелкой содержит, кмоль:

$\text{NO}$ . . . . .	1,215 (1 - 0,65) = 0,425
$\text{NO}_2$ . . . . .	$1,215 \cdot 0,65 + 7,72 = 8,51$
$\text{O}_2$ . . . . .	$8,46 - 0,5 \cdot 0,65 \cdot 1,215 = 8,07$

На вторую тарелку поступает:

	$\text{NO}$	$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	Всего
количество, кмоль	0,425	8,51	8,07	3,64	130,7	151,35
давление, атм . .	0,020	0,425				7,3

Общее количество получаемой кислоты при степени поглощения окислов азота 99% составит:

$$(11,71 + 2,215) \cdot 0,99 = 13,79 \text{ кмоль } \text{HNO}_3$$

Количество кислоты, которое должно образоваться на верхних тарелках:

$$13,79 - 1,5 = 12,29 \text{ кмоль}$$

Количество воды, необходимое для образования:

кислоты на первой тарелке  $0,5 \cdot 1,5 = 0,75$  кмоль

100%-ной  $\text{HNO}_3$   $13,79 \cdot 0,5 = 6,895$  кмоль

$$57\% \text{-ной } \text{HNO}_3 \quad \frac{13,79 \cdot 63 (100 - 57)}{18 \cdot 57} = 36,41 \text{ кмоль}$$

Количество воды, содержащееся в кислоте, стекающей с 1-й тарелки:

$$36,41 + 0,75 = 37,16 \text{ кмоль}$$

Концентрация азотной кислоты, стекающей со второй тарелки:

$$\frac{12,29 \cdot 63}{12,29 \cdot 63 + 37,16 \cdot 18} \cdot 100 = 53,66\%$$

Способом, аналогичным предыдущему, определяем давление двуокиси азота  $P_{\text{NO}_2}$ , при равновесии на второй тарелке. Для 53,66%-ной  $\text{HNO}_3$  при  $30^\circ\text{C}$   $K_1 = 79$ , значение  $K_3$  постоянно и равно 0,186.

Составляем уравнение:

$$3 \cdot 79 P_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2P_{\text{NO}_2}^2}{0,186} + P_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,02 + 0,425$$

$$P_{\text{NO}_2} = 0,1 \text{ атм}$$

Далее:

$$P_D = K_1 P_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2P_{\text{NO}_2}^2}{K_3} + P_{\text{NO}_2} = 79 \cdot 0,1^3 + \\ + \frac{2 \cdot 0,1^2}{0,186} + 0,1 = 0,287 \text{ атм}$$

Начальное парциальное давление окислов азота:

$$P_H = a + b + 2c = 0,02 + 0,425 = 0,445 \text{ атм}$$

Теоретическое возможное уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения части  $\text{NO}_2$  в азотную кислоту:

$$P_{\text{теор}} = P_H - P_D = 0,445 - 0,287 = 0,158 \text{ атм}$$

Рассчитаем к. п. д. тарелки:

$$\eta = 0,306 + 0,0041 \cdot 53,66 + 0,0041 \cdot 7,3^{1,85} + \\ + 0,067 \cdot 0,5 - 0,002 \cdot 30 - 0,43 \cdot 0,3 = 0,53$$

Практическое уменьшение парциального давления окислов азота с учетом того, что равновесие не достигнуто, равно:

$$R_{\text{практ}} = R_{\text{теор}} \eta = 0,158 \cdot 0,53 = 0,084 \text{ атм}$$

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту:

$$y = \frac{P_H - P_K}{P_H} m = \frac{0,084}{0,445} \cdot 8,92 = 1,68 \text{ кмоль.}$$

На образование кислоты по реакции



израсходовано  $\text{NO}_2$ :

$$1,5y = 1,5 \cdot 1,68 = 2,52 \text{ кмоль}$$

При этом регенерировалось  $\text{NO}$ :  $0,5y = 0,5 \cdot 1,68 = 0,84$  кмоль.

Газ после второй тарелки содержит  $\text{NO}$ :  
 $0,425 + 0,84 = 1,265$  кмоль.

Относительное содержание окиси азота в газе перед третьей тарелкой:

$$\frac{1,265}{151,35 - 1,68} = 0,0085 \text{ мол. долей}$$

Относительное содержание кислорода в газе перед третьей тарелкой:

$$\frac{8,07}{151,35 - 1,68} = 0,0539 \text{ мол. долей}$$

Степень окисления окиси азота под третьей тарелкой:

$$a = 0,00425; b = 0,0539; \gamma = b/a = 12,68; \tau = 4 \text{ с}$$

$$P = 7,3 \text{ атм}; K_c = 42,8$$

$$K_c \tau P^2 a^2 = 0,165; \alpha = 0,68$$

Газ после окисления окиси азота содержит, кмоль:

$$\begin{array}{ll} \text{NO} \dots \dots \dots & 1,265 (1 - 0,68) = 0,405 \\ \text{NO}_2 \text{ † † † † † † †} & 1,265 \cdot 0,68 + 8,51 - 2,52 = 6,85 \\ \text{O}_2 \dots \dots \dots & 8,07 - 0,5 \cdot 0,68 \cdot 1,265 = 7,64 \end{array}$$

На третью тарелку поступает:

	NO	NO <sub>2</sub> +2N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	Всего
количество, кмоль	0,405	6,85	7,64	3,64	130,7	149,235
давление, атм	0,02	0,335	—	—	—	7,3

Количество кислоты, образующееся на верхних тарелках: 13,79 — 1,5 — 1,68 = 10,61 кмоль.

Количество воды, необходимое для образования кислоты на второй тарелке: 0,5 · 1,68 = 0,84 кмоль.

Количество воды, содержащееся в кислоте, стекающей со второй тарелки: 36,41 + 0,75 + 0,84 = 38,0 кмоль.

Концентрация азотной кислоты, стекающей с третьей тарелки:

$$\frac{10,61 \cdot 63 \cdot 100}{10,61 \cdot 63 + 38,0 \cdot 18} = 49,42\%$$

Определяем парциальное давление двуокиси азота  $P_{\text{NO}_2}$  при равновесии на третьей тарелке. Для 49,42%-ной HNO<sub>3</sub> при 30 °C  $K_1 = 252$ ;  $K_3 = 0,186$ :

$$3 \cdot 252 \cdot P_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2P_{\text{NO}_2}^2}{0,186} + P_{\text{NO}_2} = 3 \cdot 0,02 + 0,405; P_{\text{NO}_2} = 0,075 \text{ атм}$$

Далее:

$$P_p = K_1 P_{\text{NO}_2}^3 + \frac{2P_{\text{NO}_2}^2}{K_3} + P_{\text{NO}_2} = 0,106 + 0,061 + 0,075 = 0,241 \text{ атм}$$

Начальное парциальное давление окислов азота:

$$P_n = a + b + 2c = 0,02 + 0,405 = 0,425 \text{ атм}$$

Теоретически возможное уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения части  $\text{NO}_2$  в азотную кислоту:

$$R_{\text{теор}} = P_{\text{н}} - P_{\text{р}} = 0,425 - 0,241 = 0,184 \text{ атм}$$

Рассчитаем к. п. д. третьей тарелки:

$$\eta = 0,306 + 0,0041 \cdot 49,42 + 0,0041 \cdot 7,3^{1,85} + \\ + 0,067 \cdot 0,5 - 0,002 \cdot 30 - 0,43 \cdot 0,3 = 0,51$$

Практическое уменьшение парциального давления окислов азота с учетом того, что равновесие не достигнуто, равно:

$$R_{\text{практ}} = R_{\text{теор}} \eta = 0,184 \cdot 0,51 = 0,094 \text{ атм}$$

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту:

$$y = \frac{P_{\text{н}} - P_{\text{к}}}{P_{\text{н}}} m = \frac{0,094}{0,425} 7,185 = 1,59$$

На образование кислоты израсходовано  $\text{NO}_2$ :

$$1,5y = 1,5 \cdot 1,59 = 2,385 \text{ кмоль}$$

При этом регенерировалось  $\text{NO}$ :  $0,5y = 0,5 \cdot 1,59 = 0,795$  кмоль.  
Газ после третьей тарелки содержит  $\text{NO}$ :

$$0,405 + 0,795 = 1,2 \text{ кмоль}$$

Относительное содержание окиси азота в газе перед четвертой тарелкой:

$$\frac{1,2}{149,235 - 1,59} = 0,0081 \text{ мол. долей}$$

Относительное содержание кислорода в газе перед четвертой тарелкой:

$$\frac{7,64}{149,235 - 1,59} = 0,052 \text{ мол. долей}$$

Степень окисления окиси азота под четвертой тарелкой:

$$a = 0,00405; b = 0,052; \gamma = b/a = 12,84; \tau = 4 \text{ с}$$

$$K_{\text{с}} \tau P^2 a^2 = 42,8 \cdot 4 \cdot 7,3^2 + 0,00405^2 = 0,15; \alpha = 0,65$$

Газ после окисления окиси азота содержит, кмоль:

$$\begin{array}{l} \text{NO} \dots \dots \dots 1,2 (1 - 0,65) = 0,42 \\ \text{NO}_2 \dots \dots \dots 1,2 \cdot 0,65 + 6,85 - 2,385 = 5,245 \\ \text{O}_2 \dots \dots \dots 7,64 - 0,5 \cdot 0,65 \cdot 1,2 = 7,25 \end{array}$$

На четвертую тарелку поступает:

	NO	$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	Всего
количество, кмоль	0,42	5,245	7,25	3,64	130,7	147,26
давление, атм	0,02	0,26	—	—	—	7,3

Количество кислоты, образующееся на верхних тарелках:  
 $10,61 - 1,59 = 9,02$

Количество воды, необходимое для образования кислоты на третьей тарелке:

$$0,5 \cdot 1,59 = 0,795 \text{ кмоль}$$

Количество воды, стекающей с третьей тарелки:

$$36,41 + 0,75 + 0,84 + 0,795 = 38,795 \text{ кмоль}$$

Таким же образом на каждой тарелке по времени пребывания газа в свободном объеме рассчитывают степень окисления окиси азота, а по равновесию окиси и двуокиси азота над кислотой — степень превращения  $\text{NO}_2$  в азотную кислоту.

**Пример V.24. Расчет орошения абсорбционной колонны.**

*Решение.*

**М а т е р и а л ь н ы й   б а л а н с**

Из ранее приведенных расчетов известно, что общее количество получаемой кислоты при степени превращения окислов азота 99% для условий предыдущих примеров составляет 13,79 кмоль  $\text{HNO}_3$ .

Потери кислоты при этом составляют:  $(11,7 + 2,215) \cdot 0,01 = 0,139$  кмоль.

Известно, что количество добавочного воздуха, вводимого в абсорбционную колонну на 1000 кг кислоты, равно  $805,37 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Воздух содержит:

	$\text{м}^3$	кмоль
водяных паров . . . . .	6,94	0,31
кислорода . . . . .	165,8	7,4
азота . . . . .	632,6	28,24

Если содержание избыточного кислорода в отходящих газах равно 2,5% (об.) (что известно из практики азотно-кислотного производства), то вместе с ним выводится азота:

$$(2,5 \cdot 0,79) / 0,21 = 9,4\% \text{ (об.)}$$

Содержание паров воды в выхлопных газах при  $30^\circ\text{C}$ :

$$(31,5 \cdot 100) / (760 \cdot 7,3) = 0,57\% \text{ (об.)}$$

(31,5 — парциальное давление паров воды, мм рт. ст.).

Таким образом, общее количество выхлопных газов равно:

$$x = 0,139 + 0,025x + 0,0057x + 130,7 + 28,24 + 0,094x;$$

$$x = 181,74 \text{ кмоль}$$

В них содержится паров воды:

$$181,74 \cdot 0,0057 = 1,04 \text{ кмоль}$$

Количество воды, необходимой для образования:

$$100\% \text{-ной } \text{HNO}_3 \quad 13,79 \cdot 0,5 = 6,895 \text{ кмоль}$$

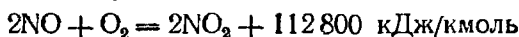
$$57\% \text{-ной } \text{HNO}_3 \quad \frac{13,79 \cdot 63 (100 - 57)}{18 \cdot 57} = 36,41 \text{ кмоль}$$

С учетом влажности воздуха и количества реакционной воды в колонну следует подать воды:

$$6,895 + 36,41 + 1,04 - 23,33 = 21,02 \text{ кмоль}$$

Тепловой баланс тарелок абсорбционной колонны

*Приход теплоты.* На 1-й тарелке в результате образования двуокиси азота по реакции

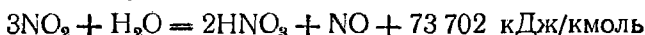


выделяется

$$Q_1 = \frac{112\,800}{2} \cdot 1,75 = 98\,695 \text{ кДж}$$

(1,75 — количество окислившейся NO, кмоль).

При образовании безводной азотной кислоты выделяется в соответствии с реакцией



$$Q_2 = \frac{73\,702}{3} \cdot 2,25 = 55\,276,6 \text{ кДж}$$

(2,25 — количество NO<sub>2</sub>, израсходованной на образование HNO<sub>3</sub>, кмоль).

Приход теплоты вследствие разбавления HNO<sub>3</sub> до концентрации 57%-ной HNO<sub>3</sub> составляет 23 045 кДж/кмоль (см. [4, с. 466]).

При превращении 1,5 кмоль окислов азота в HNO<sub>3</sub> на 1-й тарелке выделяется теплоты:

$$Q_3 = 23\,045 \cdot 1,5 = 34\,567,5 \text{ кДж}$$

На 1-й тарелке всего выделится теплоты:

$$\Sigma Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 98\,695 + 55\,276,6 + 34\,567,5 = 188\,539 \text{ кДж}$$

Таким же путем, зная, сколько окислилось окиси азота и образовалось азотной кислоты, рассчитываем количество теплоты, которое выделяется на каждой тарелке:

2-я тарелка —

$$\Sigma Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \frac{112\,795}{2} \cdot 0,79 + \frac{73\,702}{2} \cdot 2,52 + 23\,883 \cdot 1,68 = \\ = 146\,587 \text{ кДж}$$

3-я тарелка

$$\Sigma Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \frac{112\,795}{2} \cdot 0,86 + \frac{73\,702}{2} \cdot 2,385 + 25\,140 \cdot 1,59 = \\ = 147\,067,4 \text{ кДж}$$

Составление на языке АЛГОЛ-60 программы расчета группы тарелок абсорбционной колонны производства разбавленной азотной кислоты \*

\* При разработке алгоритма расчета используем методику, изложенную в Примере IV.6, стр. 166.

# Обозначения и идентификаторы

Переменная	Идентификатор	Пояснения
—	tar	Число тарелок
$G_{NO}$	MBNO	
$G_{NO_2}$	MBNO2	
$G_{O_2}$	MBO2	
$G_{H_2O}$	MBH2O	
$G_{N_2}$	MBN2	Содержания NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O и N <sub>2</sub> в нитрозном газе, поступающем в окислительный объем под <i>i</i> -ой тарелкой, кмоль
$2a$	RBNO	
$b$	RBO2	
$\tau$	tau	
$P$	pS	
$K_d$	kD	Содержания NO и O <sub>2</sub> в газе, поступающем в окислительный объем под <i>i</i> -ой тарелкой, об. доли
$\alpha$	alfa	
$G'_{NO}$	MXNO	Время пребывания нитрозного газа в окислительном объеме под <i>i</i> -ой тарелкой, с
$G'_{NO_2}$	MXNO2	
$G'_{O_2}$	MXO2	
$G'_{H_2O}$	MXH2O	
$G'_{N_2}$	MXN2	
$P_{NO}$	PXNO	Давление в системе, атм
$P_{NO_2}$	PXNO2	
$C_{pp}$	cpR	Константа скорости окисления NO до NO <sub>2</sub> при выражении концентраций в долях единицы
$S$	SS	
$d$	d	Степень окисления окиси азота, доли единицы
$W$	W	
$h$	h	Содержания NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O и N <sub>2</sub> в нитрозном газе, поступающем после окисления на <i>i</i> -ую тарелку, кмоль
$G^{i \rightarrow n}_{HNO_3}$	MKIV	
$G_{HNO_3}$	MKK	
$G_{H_2O}$	MH2OPR	
$K_1$	K1	
$K_3$	K3	Давления NO и NO <sub>2</sub> в газе, поступающем после окисления на <i>i</i> -ую тарелку, атм
$t$	t	
$P_{NO_2}^p$	PNO2R	Концентрация продукционной кислоты, %
$P_R$	PR	
$P^a$	PN	Площадь свободного сечения тарелки, %
$P^r$	PT	
$\eta$	KPD	Диаметр отверстий ситчатой тарелки, мм
		Линейная скорость газа в свободном объеме, м/с
		Расстояние между тарелками
		Количество HNO <sub>3</sub> , которое должно образоваться на всех верхних тарелках, начиная с тарелки номер <i>i</i> , кмоль
		Общее количество HNO <sub>3</sub> , получаемой в колонне, кмоль
		Количество H <sub>2</sub> O, содержащееся в продукционной кислоте, кмоль
		$K_1 = P_{NO}/P_{NO_2}^3$
		Константа равновесия $K_3 = P_{NO_2}^2/P_{N_2O_4}$
		Температура в зоне абсорбции, °C
		Равновесное парциальное давление NO <sub>2</sub> , атм
		Общее парциальное давление окислов азота при равновесии, атм
		Начальное парциальное давление окислов азота, атм
		Теоретически возможное уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения части их в HNO <sub>3</sub> , атм
		К. п. д. тарелки



Переменная	Идентификатор	Пояснения
$P_{\text{пр}}$	PPR	Практическое уменьшение парциального давления окислов азота, вследствие превращения части их в $\text{HNO}_3$ , атм
$G_{\text{PNO}_2}^i$	IZNO2	Количество $\text{NO}_2$ , израсходованной на образование $\text{HNO}_3$ на $i$ -ой тарелке, кмоль
$G_{\text{пр}}$	Y	Количество окислов азота, практически превращенных в $\text{HNO}_3$ на $i$ -ой тарелке, кмоль
$G_{\text{NO}}^i$	PINO	Количество $\text{NO}$ в газе после $i$ -ой тарелки, кмоль
$G_{\text{NO}_2}^i$	PINO <sub>2</sub>	Количество $\text{NO}_2$ в газе после $i$ -ой тарелки, кмоль
	VSR, VS1, VS2, VS3, A2, A, B	} Вспомогательные переменные типа real
$Q$	Q,	
$R$	R,	
$S$	S	
$F(S)$	FS	} Левый конец, правый конец и середина отрезка, внутри которого остается корень $\alpha$ в процессе уточнения этого корня методом половинного деления
$F(Q)$	FQ	
$\epsilon$	EPS	Функция $F(\alpha)$ в точках $S$ и $Q$ при решении нелинейного уравнения методом половинного деления
		Малая величина, определяющая точность решения нелинейного уравнения относительно $\alpha$
$i$	i	} Номер тарелки
$j$	j	
$G_i$	C [i]	Вспомогательная переменная типа Integer
$G_{\text{HNO}_3}^i$	MKNT [i]	Концентрация $\text{HNO}_3$ на $i$ -ой тарелке, %
$G_{\text{H}_2\text{O}}^i$	MH20N [i]	} Количество $\text{HNO}_3$ , образовавшейся на $i$ -ой тарелке, кмоль
$G_{\text{H}_2\text{O}}^i$	MH20S [i]	
$G_{\text{NO}}^i$	RENO [i]	Количество $\text{H}_2\text{O}$ , необходимое для образования кислоты на $i$ -ой тарелке и содержащейся в кислоте, стекающей с $i$ -ой тарелки, кмоль
	GRAL [i, 1] GRAL [i, 2]	Количество регенерированной на $i$ -ой тарелке $\text{NO}$ , кмоль
$p$	PU	} Левый и правый концы отрезка, на котором находится искомый корень нелинейного, относительно $\alpha$ , уравнения
$q$	KU	
$z$	QU	
$A_i$	AU	
$B_i$	BU	
		} Вспомогательные переменные, используемые при решении кубического уравнения

### Расчет тарелки абсорбционной колонны

1. Вычислить константу:  $K_3 = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}$

$$K_3 = 10^{[-2866/(273+t) + 16(273+t) + 6,251]}$$

2. Вычислить содержания  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  в газе, поступающем в окислительный объем под тарелкой

$$2a = \frac{G_{\text{NO}}}{G_{\text{NO}} + G_{\text{NO}_2} + G_{\text{O}_2} + G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{N}_2}}$$

$$b = \frac{G_{\text{O}_2}}{G_{\text{NO}} + G_{\text{NO}_2} + G_{\text{O}_2} + G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{N}_2}}$$

3 Вычислить степень окисления  $\alpha$  окиси азота, как корень нелинейного уравнения

$$K_D \tau P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[ \frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b}\alpha} \right] \quad (1)$$

Уравнение (1) при безмашинном расчете обычно решают с помощью номограммы (рис. V.4, с. 214). При выполнении расчетов с помощью ЭВМ используют различные приближенные численные методы, позволяющие получить решение с любой наперед заданной точностью. Один из таких методов — метод половинного деления. При использовании этого метода поступают следующим образом:

*а.* Переносят все члены уравнения (1) в правую часть так, чтобы в левой остался ноль; правую часть обозначают  $F(\alpha)$ ;

*б.* Отделяют искомый корень, т. е. отыскивают интервал  $AB$ , на котором функция  $F(\alpha)$  меняет знак —  $F(A) > 0$ ,  $F(B) < 0$ , или наоборот:  $F(A) < 0$ ,  $F(B) > 0$  — и внутри которого содержится искомый корень ( $\alpha$ ). Обычно это можно сделать на основании физико-химических предпосылок. Чем уже интервал  $AB$ , тем быстрее при прочих равных условиях будет найден корень;

*в.* Вычисляют  $S = (A + B)/2$  (делят отрезок  $AB$  пополам);

*г.* Вычисляют  $F(S)$ ;

*д.* Проверяют выполнение условия  $F(S) = 0$ . Если это условие выполняется, то полагают  $\alpha = S$  и переходят к выполнению пункта *к*. Если это условие не выполняется, переходят к выполнению пункта *е*;

*е.* Вычисляют  $F(A)$ ;

*ж.* Проверяют выполнение условия  $F(A) \cdot F(S) < 0$ . Если это условие выполняется, то полагают  $B = S$ ; в противном случае полагают  $A = S$ ;

*з.* Проверяют выполнение условия  $|B - A| < \epsilon$ . Если это условие не выполняется, то переходят к выполнению пункта *в*, в противном случае переходят к выполнению пункта *и*;

*и.* В качестве корня берут любую точку на отрезке  $AB$ , например,  $A$ :  $\alpha = A$ ;

*к.* Прекращают вычисления.

Вычисляют состав газа после окисления, кмоль:

окись азота  $G'_{NO} = (1 - \alpha) G_{NO}$

двуокись азота  $G'_{NO_2} = \alpha G_{NO} + G_{NO_2}$

кислород  $G'_{O_2} = G_{O_2} - 0,5\alpha G_{NO}$

вода  $G'_{H_2O} = G_{H_2O}$

азот  $G'_{N_2} = G_{N_2}$

Определяют парциальные давления окиси и двуокиси азота после окисления, атм:

$$P_{NO} = [G'_{NO} / (G'_{NO} + G'_{NO_2} + G'_{O_2} + G'_{H_2O} + G'_{N_2})] \times P$$

$$P_{NO_2} = [G'_{NO_2} / (G'_{NO} + G'_{NO_2} + G'_{O_2} + G'_{H_2O} + G'_{N_2})] \times P$$

Здесь  $P_{N_2O_4}$  учтено в значении переменной  $P_{NO_2}$ : предполагается, что  $P_{NO_2}$  равно  $P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4}$ .

4. Вычисляют концентрацию кислоты на  $i$ -й тарелке. Если  $i = 1$ , то  $C_i = C_{пр}$  и переходят к п. 5.

а. Вычислить количество кислоты (в кмоль), которое должно образоваться на всех верхних тарелках, начиная с тарелки с номером  $i$ :

$$G_{HNO_3}^{i \rightarrow n} = G_{HNO_3} - \sum_{j=1}^{i-1} G_{HNO_3}^j$$

б. Вычислить количество воды (в кмоль), необходимое для образования кислоты на  $(i - 1)$ -й тарелке:

$$G_{H_2O}^{i-1} = 0,5G_{HNO_3}^{i-1}$$

в. Вычислить количество воды (в кмоль), содержащейся в кислоте, стекающей с  $i$ -й тарелки:

$$G_{H_2O}^i = G_{H_2O} + \sum_{j=1}^{i-1} G_{H_2O}^j$$

г. Вычислить концентрацию кислоты [в % (об.)], стекающей с  $i$ -й тарелки:

$$C_i = \frac{G_{HNO_3}^{i \rightarrow n} \cdot 63}{G_{HNO_3}^{i \rightarrow n} \cdot 63 + G_{H_2O}^i \cdot 18} \cdot 100$$

5. Вычислить константу равновесия  $K_1$  [4, с. 129]:

$$K_1 = 10^{[2,188 \cdot 10^7 (273+t) - 2,58 - 4,571 \cdot 10^2 (273+t) - 1,424 C_i]}$$

Вычислить равновесное парциальное давление  $NO_2$  на  $i$ -й тарелке, как корень кубического уравнения

$$3K_1 (P_{NO_2}^p)^3 + \frac{2}{K_3} (P_{NO_2}^p)^2 + P_{NO_2}^p = 3P_{NO} + P_{NO_2}$$

Решение кубического уравнения выполняем методом Кардано (см. напр. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Изд. «Наука», М., 1970, с. 47). По физическому смыслу уравнение имеет один вещественный корень, для вычисления которого воспользуемся следующими формулами:

$$p = -\frac{1}{3} \left( \frac{2}{3K_1 K_3} \right)^2 + \frac{1}{3K_1}$$

$$q = 2 \left( \frac{2}{3 \cdot 3K_1 K_3} \right)^3 - \frac{1}{3} \left( \frac{2}{3K_1 K_3 \cdot 3K_1} \right) - \frac{3P_{NO} + P_{NO_2}}{3K_1}$$

$$z = (p/3)^3 + (q/2)^2$$

$$A_1 = \sqrt[3]{-q/2 + \sqrt{z}}; B_1 = \sqrt[3]{-q/2 - \sqrt{z}}$$

$$P_{NO_2}^p = A_1 + B_1 - \frac{1}{3} \frac{2}{3K_1 K_3}$$

Вычислить общее парциальное давление окислов азота при равновесии

$$P^p = K_1 (P_{\text{NO}_2}^p)^3 + \frac{2}{K_3} (P_{\text{NO}_2}^p)^2 + P_{\text{NO}_2}^p = P^p$$

Вычислить начальное парциальное давление окислов азота:

$$P^{\text{в}} = P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2}$$

Вычислить теоретически возможное уменьшение парциального давления окислов азота, вследствие превращения части их в  $\text{HNO}_3$ :

$$P^{\text{г}} = P^{\text{в}} - P^p$$

Вычислить к. п. д. тарелки [4, с. 357]:

$$\eta = a + K C_t + 0,0041 P^{1,85} + 0,067h - 0,002t - 0,43W$$

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} P - 0,015W; a = 10^{-0,35 - 0,01S - 0,357 \lg d}$$

Вычислить уменьшение парциального давления окислов азота с учетом к. п. д. тарелки [4, с. 135; 5, с. 24, 40 и сл.]:

$$P_{\text{пр}} = \eta P^{\text{г}}$$

Вычислить количество окислов азота (в кмоль), практически превращенных в азотную кислоту на  $i$ -й тарелке:

$$G_{\text{пр}} = \frac{P_{\text{пр}}}{P^{\text{в}}} (G'_{\text{NO}} + G'_{\text{NO}_2})$$

Положить

$$G'_{\text{HNO}_3} = G_{\text{пр}}$$

Вычислить количество двуокиси азота (в кмоль), израсходованной на получение азотной кислоты:

$$G'_{\text{рNO}_2} = 1,5Y$$

Вычислить количество (в кмоль) регенерированной окиси азота:

$$G'_{\text{NO}} = 0,5Y$$

Вычислить содержание в газе после  $i$ -й тарелки, кмоль:

$$\text{окиси азота } G'_{\text{NO}} = G'_{\text{NO}} + G'_{\text{NO}}$$

$$\text{двуокиси азота } G'_{\text{NO}_2} = G'_{\text{NO}_2} - G'_{\text{рNO}_2}$$

Для перехода к расчету следующей по ходу газа тарелки необходимо:

а. Определить состав газа на входе в окислительный объем под следующей тарелкой; для этого положить:

$$G_{\text{NO}} = G'_{\text{NO}}; G_{\text{NO}_2} = G'_{\text{NO}_2}; G_{\text{O}_2} = G'_{\text{O}_2}$$

Положить  $i$  равным  $i + 1$ .

б. Перейти к выполнению пункта 2.

Программа расчета  
группы тарелок  
абсорбционной  
колонны

**begin** **real** tar, MBNO, MBNO2,  
MBO2, MBH2O, MBN2, RBNO,  
RBO2, tau, pS, kD, alfa, MXNO,  
MXNO2, MXO2, MXH2O,  
MXN2, PXNO, PXNO2, cpR,  
MKIV, MKK, MH2OPR, K1,  
K3, t, PNO2R, PR, PN, PT,  
KPD, PPR, IZNO2, Y, PINO,  
PINO2, VSR, A, B, S, VS1,  
VS2, VS3, FQ, FS, EPS, PU,  
KU, QU, AU, BU, Q, R, K, W,  
A2, d, SS, h;

**integer**, i, j;

**input** (tar, MBNO, MBNO2,  
MBO2, MBH2O, MBN2, tau,  
pS, kD, cpR,  
MKK, MH2OPR, t, EPS, SS,  
d, W, h);

**begin**

**real array** C [1 : tar],  
MKNT [1 : tar], MH2ON [1 :  
tar],

MH2OS [1 : tar], RENO [1 :  
tar],

GRAL [1 : tar, 1 : 2];

**input** (GRAL);

M1 : K3 \* 10 ↑ (-2866/(273 +  
t) + .43429 < ln (273 +  
t) + 6.251);

**for** i : = 1 **step** 1 **until** tar **do**

TARELKA : **begin**

VSR : = MBNO + MBNO2  
+ MBO2 + MBH2O + MBN2;

RBNO : = (MBNO/VSR);

RBO2 : = (MBO2/VSP);

Q : = GRAL [i, 1]; R : =  
GRAL [i, 2];

A : = RBNO/2; B : = RBO2;

DEL : S : = (Q + R)/2;

FS : = (1/(B - A) ↑ 2) × ((B - A) × S/(1 - S)/A +  
ln ((1 - S)/(1 - A × S/B))) - kD × tau × pS ↑ 2;

**if** FS = 0 **then begin** alfa : = S; **go to** KONDEL; **end**;

FQ : = (1/(B - A) ↑ 2) × ((B - A) × Q/(1 - Q)/A +

Пояснения к про-  
грамме

Описания переменных, фи-  
гурирующих в программе

Оператор ввода численных  
значений переменных, указан-  
ных в круглых скобках

Описание всех массивов

Вычисление  $K_3$

Начало расчета  $i$ -й тарелки

Решение нелинейного урав-  
нения относительно  $\alpha$  мето-  
дом половинного деления

```

ln ((1 - Q)/(1 - A×Q/B)) - κD × tau × pS ↑ 2;
if FQ × FS ≤ 0 then R := S else Q := S;
if abs (Q - R) ≤ EPS then
begin alfa := Q; go to KONDEL; end;
go to DEL;

```

KONDEL : output (i, alfa);

Вывод на печать номера тарелки и вычисленного значения alfa

```

MXNO := (1 - alfa) ×
MBNO;
MXNO2 := alfa × MBNO
+ MBNO2; MXO2 := MBO2 -
0.5

```

Определение состава газа, поступающего после окисления на *i*-ю тарелку

```

× alfa × MBNO; MXH2O := MBH2O, MXN2 := - MBN2;
PXNO := (MXNO/(MXNO + MXNO2 + MXO2
+ MXH2O + MXN2)) × pS;
PXNO2 := (MXNO2/(MXNO + MXNO2 + MXO2
+ MXH2O + MXN2)) × pS;

```

```

if i = 1 then
begin C [i] := cpR; go to VK1;
end;

```

Определение концентрации кислоты на 1-й тарелке

```

VSR := 0;
for j := 1 step 1 until i - 1 do
VSR := VSR + MKNT [j];
MKIV := MKK - VSR;

```

Определение концентрации кислоты на *i*-й тарелке при  $i > 1$

```

MH2ON [i - 1] := 0.5 × MKNT [i - 1];
VSR := 0; for j := 1 step 1 until i - 1 do
VSR := VSR + MH2ON [j];
MH2OS [i] := MH2OPR + VSR;
C [i] := (MKIV × 63 × 100)/(MKIV × 63 + MH2OS [i] × 18);

```

```

VK1 : K1 := 10 ↑ (2.188107
× (273 + t) ↑ (-2.58) -
4.571102
× (273 + t) ↑ (-1.424) ×
C [i]);

```

Вычисление  $K_1$

```

PU := -((2/(3 × K1 × K3)) ↑ 2)/3 + 1/(3 × K1);
KU := 2 × (2/(9 × K1 × K3)) ↑ 3 - (2/(9 × K1 ↑ 2 × K3))/3 -
(3 × P X NO + PXNO2)/(3 × K1);
QU := (PU/3) ↑ 3 + (KU/2) ↑ 2;

```

```

VS1 := -KU/2 + sqrt (QU);
VS2 := sign (VS1);
VS1 := VS1 × VS2;
AU := VS2 × VS1 ↑ (1/3);

```

Знак переменной VS1 записывается для того, чтобы избежать возведения отрицательного числа в степень  $1/3$

$VS1 := -KU/2 - \text{sqrt}(QU)$ ;  $VS2 := \text{sign}(VS1)$ ;  $VS1 := VS1 \times VS2$ ;  $BU := VS2 \times VS1 \uparrow (1/3)$ ;  $PNO2R := AU + BU - (2/(3 \times K1 \times K3))/3$ ;  $PR := K1 \times PNO2R \uparrow 3 + (2/K3) \times PNO2P \uparrow 2 + RNO2R$ ;  $PN := PXNO + PXNO2$ ;  $PT := PN - PR$ ;  $A2 := 10 \uparrow (-0.35 - 0.01 \times SS - 0.357 \times \ln(d) \times 0.43429)$ ;  $K := 0.0071 + 2_{10} - 4 \times pS - 0,015 \times W$ ;  $KPD := A2 + K \times C [i] + 0.0041 \times pS \uparrow 1.85 + 0.067 \times h - 0.002 \times t - 0.43 \times W$ ;  $PPR := KPD \times PT$ ;  $Y := (PPR/PN) \times (MXNO + MXNO2)$ ;  $MKNT [i] = Y$ ;  $IZNO2 := 1.5 \times Y$ ;  $RENO [i] = 0.5 \times Y$ ;  $PINO := MXNO + RENO [i]$ ;  $PINO2 := MXNO2 - IZNO2$ ;

comment

Количество кислорода, воды и азота в газе при прохождении его через  $i$ -ю тарелку не меняются. Для перехода к расчету следующей по ходу газа тарелки необходимо определить состав газа на входе в окислительный объем под этой тарелкой;

$MBNO := PINO$ ;  $MBNO2 := PINO2$ ;  $MBO2 := MXO2$ ;

comment

Значение переменных  $MBN2O$  и  $MBN2$  при переходе к следующей по ходу газа тарелке остаются без изменения;

output (C [i], MBNO, MBNO2, MBO2);

Оператор вывода на печать значений переменных  $C_i$ ,  $G_{NO}$ ,  $G_{NO_2}$  и  $G_{O_2}$ .

end

Конец оператора с меткой TARELKA. Далее программа предусматривает увеличение значения  $i$  на единицу и повторение оператора с меткой TARELKA, если только новое значение  $i$  не превосходит  $tar$ ;

end

end

**Пример V.25.** Произвести материальный расчет двух первых по ходу газа тарелок абсорбционной колонны для переработки окислов азота в азотную кислоту при пенном режиме и тепловой расчет первой тарелки. В расчетах учесть окисление NO в жидкой фазе.

Исходные данные

Состав нитрозного газа перед абсорбционной колонной, % (об.):

$NO_2$	7,66	$N_2$	82,2
$NO$	0,64	$H_2O$	3,15
$O_2$	6,35		

Давление газа на входе в колонну 1,3 атм.

Степень окисления окислов азота в азотную кислоту в колонне 0,92.

Концентрация продукционной кислоты 50%  $\text{HNO}_3$ .

Окислы азота перерабатываются в изотермических условиях при 30 °С.

Теплота отводится холодной водой через стенку холодильных элементов, расположенных в слое пены на тарелке.

Материальный и тепловой расчеты ведем на 1000 кг моногидрата азотной кислоты.

*Решение.*

Материальный баланс первой тарелки

Количество окислов азота на 1000 кг моногидрата  $\text{HNO}_3$ :

$$1000/(63 \cdot 0,92) = 17,3 \text{ кмоль.}$$

Состав нитрозного газа на 1000 кг моногидрата  $\text{HNO}_3$ :

		кмоль	% (об.)
$\text{NO}_2$ . . . . .	$17,3 \frac{7,66}{(7,66 + 0,64)} =$	15,9	7,66
$\text{NO}$ . . . . .	$17,3 - 15,9 =$	1,4	0,64
$\text{O}_2$ . . . . .	$17,3 \frac{6,35}{8,3} =$	13,2	6,35
$\text{N}_2$ . . . . .	$17,3 \frac{82,2}{8,3} =$	171,0	82,2
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	$17,3 \frac{3,15}{8,3} =$	6,6	3,15
Всего . . . . .		208,1	100

Количество воды, необходимое:

для образования моногидрата  $\text{HNO}_3$   $(1000 \cdot 0,5)/63 = 7,95$  кмоль

для разбавления моногидрата  $\text{HNO}_3$  до 50%-ной  $\text{HNO}_3$  —

$$17,3 \frac{63}{18} \cdot \frac{50}{50} = 55,7 \text{ кмоль}$$

всего  $\text{H}_2\text{O}$   $55,7 + 7,95 = 63,65$  кмоль

Расстояние между уровнем кислоты внизу колонны и нижней тарелкой принимаем по конструктивным соображениям равным 0,7 м. Скорость газа в колонне принимаем 1 м/с, как наиболее рациональную для данных условий.

Время пребывания газа в этой части колонны:  $\tau = 0,7/1,0 = 0,7$  с.

Для определения степени окисления  $\text{NO}$  в газовой фазе в колонне до первой тарелки воспользуемся данными, приведенными в [4, с. 92]. Для 30 °С:

$$K_{\text{ос}} = 0,00428; 2a = 0,64\%; b = 6,35\%;$$

$$\gamma = b/a = \frac{6,35 \cdot 2}{0,64} = 19,8$$

$$P = 1,3 \text{ атм}; K_a \tau a^2 P^2 = 0,00428 \cdot 0,32^2 \cdot 0,7 \cdot 1,3^2 = 0,00052$$



По практическим данным для этих условий степень окисления NO составляет  $\alpha = 1\%$ . Поскольку это значение невелико, состав газа за счет окисления NO пересчитывать не нужно; иными словами, полагаем, что до первой тарелки газ не меняет своего состава.

Степень превращения окислов азота в азотную кислоту  $y$  определяем по уравнению (V.28)

$$y = \eta y_r$$

Для определения  $y_r$  необходимо найти равновесное давление окислов азота  $P_p$  над кислотой на тарелке при принятой температуре. Значение  $P_p$  определяем следующим образом. По табл. V.1 находим значения коэффициентов  $m$  и  $n$  уравнения:

$$P_{NO_2} = m \sqrt[3]{P_{NO}} (1 + n \sqrt[3]{P_{NO}})$$

Для 50%-ной  $HNO_3$  и  $t = 30^\circ C$   $m = 0,157$ ;  $n = 1,72$ .

Задаваясь несколькими значениями парциального давления окиси азота  $P_{NO}$ , вычисляем по приведенному уравнению значение парциального давления  $NO_2$  и  $N_2O_4$ , в пересчете на  $NO_2 (P_{NO_2})$ ; затем определяем общее давление окислов азота над кислотой для заданных условий, атм:

$P_{NO}$ . . . . .	0,01	0,02	0,3
$P_{NO_2}$ . . . . .	0,0465	0,0626	0,075
$P_{NO+NO_2}$ . . . . .	0,0565	0,0826	0,105

Нанеся найденные значения  $P_{NO_2}$  и  $P_{NO+NO_2}$  на график, получаем равновесную кривую для 50%-ной  $HNO_3$  и  $30^\circ C$  (рис. V.4, а)

Исходному газу соответствует точка  $a$  с координатами:

$$P_{NO_2}^H = 7,66 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 0,1$$

$$P_{NO+NO_2}^H = 8,3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 0,108 \text{ атм}$$

Теоретический процесс поглощения должен идти по линии  $a-a'$ ; точка  $a'$  соответствует условиям равновесия. Отсюда равновесное парциальное давление окислов азота составляет:  $P_p NO+NO_2 = 0,085$  атм.

Поэтому теоретически возможная степень переработки окислов азота в  $HNO_3$ :

$$y_x = \frac{P_H - P_p}{P_H} = \frac{0,108 - 0,085}{0,108} = 0,213$$

В действительности, вследствие того, что равновесие на тарелке не достигается, практическая степень переработки меньше. Это и учитывает к. п. д. для данных условий.

Значения к. п. д. вычисляем по формуле (V.29), см. стр. 220.  
Для 50%-ной  $\text{HNO}_3$  и  $P_H = 0,05$  атм:

$$\begin{aligned} \eta &= 125P_H^{0,07}C^{-1,1}\alpha^{0,18}P_{O_2}^{0,06}t^{-0,13}W^{-0,29}H^{0,3} = \\ &= 125,0 \cdot 0,108^{0,07} \cdot 50^{-1,1} \cdot 0,92^{0,18} \cdot (0,0635 \cdot 1,3)^{0,06} \times \\ &\quad \times 30^{-0,13} \cdot 1,0^{-0,29} \cdot 0,15^{0,3} = 0,471 \end{aligned}$$

(Высота слоя  $H$  пены принята равной 0,15 м, как наиболее рациональная для данных условий)

Итак, практическая степень превращения окислов азота в азотную кислоту равна:

$$y = y_T \eta = 0,213 \cdot 0,471 = 0,1$$

Следовательно, в азотную кислоту превратилось:  
 $17,3 \cdot 0,1 = 1,73$  кмоль  $\text{NO} + \text{NO}_2$ .

На это израсходовалось  $\text{NO}_2$ :  $1,73 \cdot 1,5 = 2,6$  кмоль.

Регенерировалось  $\text{NO}$ :  $0,5 \cdot 1,73 = 0,87$  кмоль.

Всего  $\text{NO}$  в газе:  $1,4 + 0,87 = 2,27$  кмоль.

Часть этой окиси азота окислится в жидкой фазе. Степень окисления  $\text{NO}$  в жидкой фазе в пенном слое можно вычислить для рассматриваемых условий по формуле (V.30):

$$\begin{aligned} \beta &= 0,895P_{O_2}P_H^{0,3}\alpha^{4,4}C^{0,36}t^{0,4}H^{0,37}W^{-0,34} = \\ &= 0,895 (0,0635 \cdot 1,3) \cdot 0,108^{0,3} \cdot 0,92^{4,3} \cdot 50^{0,36} \cdot 30^{0,4} \cdot 0,15^{0,37} \cdot 1 = 0,208 \end{aligned}$$

Таким образом, в результате взаимодействия нитрозного газа с кислотой окислится в жидкой фазе 20,8% окиси азота (включая регенерированную), т. е.:

$$2,27 \cdot 0,208 = 0,47 \text{ кмоль}$$

Расходуется кислорода на окисление  $\text{NO}$ :  $0,5 \cdot 0,47 = 0,24$  кмоль

Остается  $\text{NO}$  в газе:  $2,27 - 0,47 = 1,80$  кмоль.

Газ содержит  $\text{NO}_2$ :  $1,59 - 2,6 + 0,47 = 13,77$  кмоль.

Сухой газ после окисления содержит:

	кмоль
$\text{NO}_2$ . . . . .	13,77
$\text{NO}$ . . . . .	1,8
$\text{O}_2$ . . . . .	12,96
$\text{N}_2$ . . . . .	171,0

---

Всего . . . 199,53

На образование моногидрата  $\text{HNO}_3$  пошло воды:  $0,5 \cdot 1,73 = 0,87$  кмоль.

Давление паров воды над 50%-ной  $\text{HNO}_3$  при 30 °С составляет 14,4 мм рт. ст. [4, с. 461]. Содержание паров воды в газе после первой тарелки:

$$\frac{14,4}{1,3 \cdot 760} \cdot 100 = 1,46\%$$

Если  $x$  количество воды, остающейся в газе, то из уравнения:

$$\frac{x}{199,53 + x} \cdot 100 = 1,46; \quad x = 2,9 \text{ кмоль}$$

Состав газа на выходе из пенного слоя первой тарелки:

	кмоль	% (об.)
NO <sub>2</sub> . . . . .	13,77	6,8
NO . . . . .	1,80	0,89
O <sub>2</sub> . . . . .	12,96	6,40
N <sub>2</sub> . . . . .	171,00	
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,90	
<hr/>		
Всего . . . . .	202,43	

Степень окисления газа:  $\alpha = \frac{6,8}{6,8 + 0,89} = 0,88$ .

Сконденсируется воды на первой тарелке:  
 $6,6 - 2,9 = 3,7$  кмоль.

На верхних тарелках образуется кислоты:

$$\frac{1000}{63} - 1,73 = 14,17 \text{ кмоль.}$$

Количество воды, которое должно стекать с них:  
 $55,70 + 0,87 - 3,7 = 52,87$  кмоль.

Концентрация кислоты, стекающей с вышележащей тарелки:

$$\frac{14,17 \cdot 63}{64 \cdot 14,7 + 53,89 \cdot 18} \cdot 100 = 47,5\%$$

### Т е п л о в о й б а л а н с п е р в о й т а р е л к и

Задача составления теплового баланса — определение количества теплоты, которую следует отвести охлаждающей водой из пенного слоя на тарелке для нахождения необходимого расхода воды и размеров охлаждающей поверхности.

*Приход теплоты*

Газ вносит:

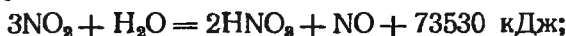
$$Q_1 = 208,1 \cdot 29,9 \cdot 45 = 280060 \text{ кДж}$$

[208,1 — количество газа, кмоль/т моногидрата HNO<sub>3</sub>; 29,9 — средняя теплоемкость газа, кДж/(кмоль · К); 45 — температура газа из окислительного объема, °С].

Теплоту окисления NO в газовой и жидкой фазах рассчитываем применительно к газовой фазе, поскольку теплоты абсорбции и десорбции NO<sub>2</sub>, NO и O<sub>2</sub> относительно малы (по сравнению с теплотами химических реакций) и в промышленных расчетах ими можно пренебречь:

$$Q_2 = 0,47 \frac{112525}{2} = 26330 \text{ кДж}$$

При образовании  $\text{HNO}_3$  выделяется:



$$Q_3 = 1,73 \frac{73530}{2} = 63\,540 \text{ кДж}$$

Разбавление моногидрата  $\text{HNO}_3$  до 50%-ной  $\text{HNO}_3$  сопровождается выделением

$$Q_4 = 25\,500 \cdot 1,73 = 43\,890 \text{ кДж}$$

а при конденсации водяных паров выделяется:

$$Q_5 = 3,7 \cdot 18 \cdot 2383 = 158\,840 \text{ кДж}$$

Теплота, переносимая кислотой, поступающей с вышележащей тарелки:

$$Q_6 = (14,17 \cdot 63 + 53,82 \cdot 18) \cdot 2,926 \cdot 30 = 163\,020 \text{ кДж}$$

[2,926 — теплоемкость 47,5%-ной  $\text{HNO}_3$  при 30 °С, кДж/(кмоль · К)].

*Расход теплоты*

Уходит теплоты, кДж:

$$\text{с газом } Q_1' = 202, 43 \cdot 29,8 \cdot 30 = 179\,740$$

$$\text{с кислотой } Q_2' = (1000 + 55,7 \cdot 18) \cdot 2,87 \cdot 30 = 171\,380$$

Для поддержания в слое пены неизменной температуры необходимо отвести теплоты:

$$Q_{\text{охл}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{расх}} = (280\,060 + 26\,330 + 63\,540 + 43\,890 + 158\,840 + 163\,020) - (179\,740 + 171\,380) = 384\,560 \text{ кДж}$$

**М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с в т о р о й т а р е л к и**

Принимаем расстояние между тарелками 0,5 м.

Время пребывания газа в межтарелочном пространстве:

$$\tau = 0,5/1,0 = 0,5 \text{ с}$$

Как и ранее определяем степень окисления NO между тарелками:

$$K_c a^2 \tau P^2 = 0,00428 \left( \frac{0,59}{2} \right)^2 \cdot 0,5 (1,3 - 0,00007)^2 = 0,00072$$

По табличным данным находим, что при  $\gamma = 6,4/0,445 \approx 14$  и  $K_c a^2 \tau P^2 = 0,00072$ , степень окисления NO  $\alpha = 1\%$ .

Из-за малости  $\alpha$  состав газа за счет окисления NO пересчитывать не нужно.

Определим равновесное давление окислов азота. Для 47,5%-ной  $\text{HNO}_3$  при 30 °С  $m = 0,134$ ;  $n = 1,46$  (табл. V.1). Отсюда уравнение равновесной линии:

$$P_{\text{NO}_2} = 0,134 \sqrt[3]{P_{\text{NO}}} (1 + 1,46 \sqrt[3]{P_{\text{NO}}})$$

Подставляя в это уравнение различные значения  $P_{NO}$ , находим соответствующие им значения  $P_{NO_2}$  и  $P_{NO+NO_2}$ , атм:

$P_{NO}$ . . . . .	0,01	0,02	0,03
$P_{NO_2}$ . . . . .	0,038	0,051	0,061
$P_{NO+NO_2}$ . . . . .	0,048	0,071	0,091

По этим данным строим равновесную кривую линию. Парциальное давление окислов азота на входе во вторую тарелку, атм:

$$P_{NO_2} \dots\dots\dots 0,068 \cdot 1,3 = 0,0885$$

$$P_{NO+NO_2} \dots\dots (0,068 + 0,0089) \cdot 1,3 = 0,1$$

Состав газа при равновесии находим графическим способом. На рис. V.4, а равновесным условиям соответствует точка  $b'$  с координатами:

$$P_{p\ NO_2} = 0,054; P_{p\ NO-NO_2} = 0,077 \text{ атм}$$

Отсюда:

$$y_T = \frac{0,1 - 0,077}{0,1} = 0,23$$

К. п. д. тарелки:

$$\eta = 125,0 \cdot 0,1^{0,07} \cdot 47^{-1,1} \cdot 0,88^{0,18} \cdot 0,083^{0,06} \times$$

$$\times 30^{-0,13} \cdot 10^{-0,29} \cdot 0,15^{0,3} = 0,49$$

Практическая степень превращения:  $y = 0,230 \cdot 0,49 = 0,113$ .

В азотную кислоту превратится:

$$(13,77 + 1,80) \cdot 0,113 = 1,76 \text{ кмоль.}$$

На это израсходуется  $NO_2$ :  $1,76 \cdot 1,5 = 2,64$  кмоль.

Регенерируется  $NO$ :  $1,76 \cdot 0,5 = 0,88$  кмоль.

Всего  $NO$  в газе:  $1,80 + 0,88 = 2,68$  кмоль.

Из этого количества в жидкой фазе окислится  $NO$ :

$$\beta = 0,895 (0,064 \cdot 1,3) \cdot 0,1^{0,3} \cdot 0,88^{4,3} \cdot 47,5^{0,36} \cdot 30^{0,4} \cdot 0,15^{0,37} = 0,163$$

или

$$2,68 \cdot 0,163 = 0,44 \text{ кмоль}$$

На это израсходуется  $O_2$ :  $0,44 \cdot 0,5 = 0,22$  кмоль.

Останется  $NO$  в газе:  $2,68 - 0,44 = 2,24$  кмоль.

Газ содержит  $NO_2$ :  $13,77 - 2,64 + 0,44 = 11,57$  кмоль.

Состав газа, если принять, что влажность его не меняется

	кмоль	% (об.)
$NO_2$ . . . . .	11,57	5,72
$NO$ . . . . .	2,24	1,12
$O_2$ . . . . .	$12,96 - 0,22 = 12,74$	6,35
$H_2O$ . . . . .	2,9	
$N_2$ . . . . .	171,0	

Всего . . . . . 200,45

На образование моногидрата  $\text{HNO}_3$  пошло воды:  
 $1,76 \cdot 0,5 = 0,88$  кмоль.

На верхних тарелках образуется кислоты:

$$\frac{1000}{63} - 1,73 - 1,76 = 12,41 \text{ кмоль}$$

Количество воды, стекающей с третьей тарелки:

$$52,87 - 0,88 = 52 \text{ кмоль}$$

Концентрация кислоты, стекающей с третьей тарелки:

$$\frac{12,41 \cdot 63}{12,41 \cdot 63 + 52 \cdot 18} \cdot 100 = 45,4\%$$

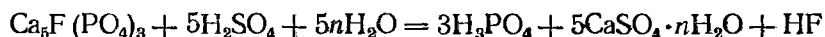
Аналогичным методом рассчитываются и остальные тарелки абсорбера. Число тарелок определяется составом газа, заданной степенью абсорбции (переработки) окислов азота, температурой и принятым гидродинамическим режимом.

Принципы конструктивного расчета абсорберов, работающих при пенном режиме, см. в монографии [27].

## ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

### § 1. ЭКСТРАКЦИОННАЯ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

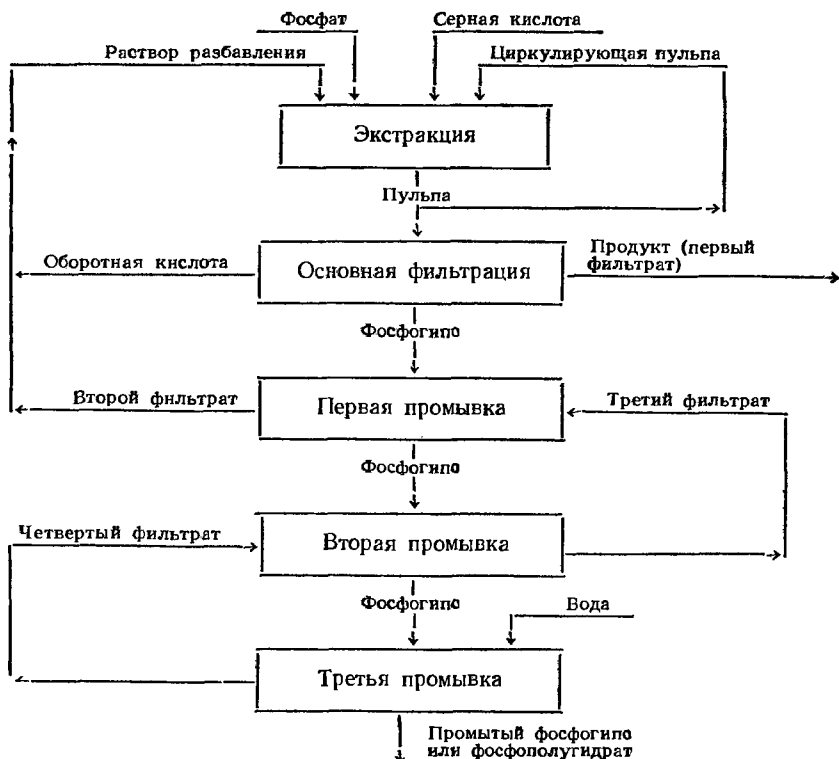
Экстракционную фосфорную кислоту получают разложением природных фосфатов серной кислотой. Реакцию проводят в присутствии раствора разбавления — фосфорной кислоты и с циркулирующей части образующейся пульпы:



В зависимости от температуры и концентрации кислоты сульфат кальция выделяется в виде дигидрата — гипса (дигидратный процесс) или полугидрата (полугидратный процесс). Фосфат разлагают в реакторах — прямоугольных или цилиндрических экстракторах. Отделение фосфогипса или фосфополугидрата\* и промывку его производят на карусельном или ленточном вакуум-фильтре. Конечную пульпу охлаждают на вакуум-испарительной установке, откуда часть ее отводят на фильтрацию, а оставшееся количество возвращают в экстрактор — на разложение фосфата (см. Схему 1). Из апатитового концентрата дигидратным методом получают 28—32%-ную по  $\text{P}_2\text{O}_5$  кислоту, которую упаривают до концентрации 54—55%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; полугидратным методом — 35—37% и 42—48%-ную по  $\text{P}_2\text{O}_5$  кислоту.

Полное разложение фосфата не означает полный переход  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор; обусловлено это протекающими вторичными процессами (выделение фосфатов железа из пересыщенных растворов и др.). По этой причине коэффициент разложения фосфата  $K_{\text{разл}}$ , характеризующий степень разложения фосфата, определяют отношением  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  в фосфогипсе. Если вся содержащаяся в фосфате окись кальция связана с  $\text{SO}_3$  (или  $\text{SO}_3$  имеется в избытке по отношению к  $\text{CaO}$ ), то фосфат разложился нацело — весь кальций фосфата превращен в гипс или полугидрат сульфата кальция.

\* Здесь и далее выделяющийся осадок сульфата кальция в той или иной форме содержащий некоторые количества фосфатов в соответствии со сложившейся терминологией (и для краткости) обозначается «фосфогипсом» (за некоторыми исключениями).



С х е м а 1. Схема потоков при получении экстракционной фосфорной кислоты.

Для сульфата кальция отношение молекулярных масс  $\text{CaO}/\text{SO}_3 = 0,7$ . Следовательно, при отношении в фосфогипсе  $\text{CaO}/\text{SO}_3 \leq 0,7$  коэффициент разложения фосфата составляет 100%; большее отношение  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  свидетельствует о недоразложении фосфата

$$K_{\text{разл}} = \frac{0,7}{C_{\text{CaO}}/C_{\text{SO}_3}} \cdot 100\%$$

где  $C_{\text{CaO}}$  и  $C_{\text{SO}_3}$  — содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_3$  в фосфогипсе, %.

Коэффициент извлечения  $K_{\text{извл}}$ , т. е. перехода  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор, определяют по содержанию общей и водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфогипсе

$$K_{\text{извл}} = 100 - \frac{(C_{\text{общ}} - C_{\text{вод}}) G_r}{C_{\text{ф}}} \cdot 100\%$$

где  $C_{\text{общ}}$  — содержание общей  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфогипсе, %;

$C_{\text{вод}}$  — содержание водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфогипсе, %;

$C_{\text{ф}}$  — содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфате (на абсолютно сухое вещество), %;



$G_r$  — гипсовое число, т. е. выход сухого фосфогипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или фосфополугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) при расчете по содержанию  $\text{CaO}$  в сырье на единицу фосфата (или  $G_r$  на 100 масс. ч. фосфата).

Коэффициент эффективности отмывки фосфогипса  $K_{\text{эф. отм}}$  позволяет оценить потери водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  в отбросном фосфогипсе:

$$K_{\text{эф. отм}} = 100 - \frac{C_{\text{вод}} G_r \cdot 100}{C_{\text{ф}} K_{\text{извл}}} \cdot 100\%$$

Коэффициент технологического выхода  $K_{\text{вых}}$  характеризует степень перехода  $\text{P}_2\text{O}_5$  из исходного фосфата в фосфорную кислоту; его вычисляют по формуле:

$$K_{\text{вых}} = \frac{K_{\text{извл}} K_{\text{эф. отм}}}{100}, \quad \% \quad (\text{VI.1})$$

Концентрацию  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорной кислоте  $C_{\text{прод}}$  подсчитывают по формуле

$$C_{\text{прод}} = \frac{G_{\text{P}_2\text{O}_5}}{G_{\text{прод}}} \cdot 100 = \frac{C_{\text{ф}} K_{\text{вых}}}{100 + G_{\text{к}} + G_{\text{в}} - G_{\text{ж. ф}} - G_r - G_{\text{газ}}} \cdot 100\%$$

где  $G_{\text{P}_2\text{O}_5}$  — массовое количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , перешедшей из 100 масс. ч. исходного фосфата в продукционную кислоту;

$G_{\text{прод}}$  — массовое количество продукционной фосфорной кислоты, полученной из 100 масс. ч. фосфата; число 100 в знаменателе — массовое количество фосфата, по отношению к которому берутся все остальные величины;

$G_{\text{к}}$  — массовое количество серной кислоты в натуре на 100 масс. ч. фосфата;

$G_{\text{в}}$  — массовое количество воды, введенной в процесс для промывки фосфогипса на 100 масс. ч. фосфата;

$G_{\text{ж. ф}}$  — массовое количество жидкой фазы в отбросном фосфогипсе на 100 масс. ч. фосфата;

$G_r$  — выход фосфогипса на 100 масс. ч. фосфата (см. выше);

$G_{\text{газ}}$  — массовое количество веществ, выделяющихся в газовую фазу, в том числе и водяных паров при экстракции 100 масс. ч. фосфата.

Нормой серной кислоты называют число массовых частей моногидрата  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 100 масс. ч. фосфата. Стехиометрическую норму  $\text{H}_2\text{SO}_4$  определяют, исходя из общего содержания  $\text{CaO}$  в фосфате

$$\frac{98}{56} C_{\text{CaO}} = 1,75 C_{\text{CaO}} \text{ масс. ч. на 100 масс. ч. фосфата} \quad (\text{VI.2})$$

где  $C_{\text{CaO}}$  — содержание  $\text{CaO}$  в 100 масс. ч. фосфата.

Если концентрация серной кислоты  $C$ , а коэффициент избытка ее (т. е. отношение фактического количества к стехиометрическому) составляет  $\alpha$ , то расход кислоты в натуре:

$$G_k = 1,75 C_{CaO} \frac{\alpha}{C} \cdot 100 \text{ масс. ч. на } 100 \text{ масс. ч. фосфата} \quad (VI.3)$$

Массовый выход пульпы  $G_n$  определяют по формуле

$$G_n = 100 G_r (n + 1) \text{ масс. ч. на } 100 \text{ масс. ч. фосфата} \quad (VI.4)$$

где  $n$  — массовое отношение Ж/Т в пульпе.

Для апатитового концентрата гипсовое число  $G_r = 1,6$ ; полу-гидратное число  $G_r = 1,35 - 1,4$ .

Количество раствора разбавления  $G_{p,p}$  на 100 масс. ч. фосфата рассчитывают по формуле:

$$G_{p,p} = G_n - (100 + G_k - G_{газ}) \quad (VI.5)$$

Кратность циркуляции пульпы  $N$  можно ориентировочно вычислить по формуле

$$N = \frac{G_{ц.п}}{G_n} = \frac{C_{CaO} \cdot 100 (n + 1)}{0,7 (a - b) n G_n}$$

где  $a$  и  $b$  — концентрации  $SO_3$  в жидкой фазе в конечной и начальной пульпе (в последней и первой зонах экстрактора), %;

$G_{ц.п}$  — количество циркулирующей пульпы, кг на 100 кг фосфатного сырья.

В большинстве случаев задаются значением кратности циркуляции пульпы и по нему вычисляют количество циркулирующей пульпы.

Выход продукционной фосфорной кислоты  $G_{прод}$  на 100 кг фосфата можно вычислить по формуле:

$$G_{прод} = \frac{C_{ф} K_{вых}}{C_{прод}} \text{ кг} \quad (VI.6)$$

Необходимое для промывки фосфогипса количество воды  $G_v$  вычисляют из уравнения материального баланса (на 100 кг фосфата):

$$G_v = G_{прод} + G_{ж.ф} + G_r \cdot 100 + G_{газ} - 100 - G_k \text{ кг} \quad (VI.7)$$

Количество оборотной фосфорной кислоты  $G_{об.к}$  определяют по разности между содержанием жидкой фазы в пульпе и суммой количеств продукционной фосфорной кислоты и жидкой фазы фосфогипса после первой (основной) фильтрации; в расчете на 100 кг фосфата это составляет

$$G_{об.к} = G_r \cdot 100n - \left( G_{прод} + G_r \cdot 100 \cdot \frac{100 - a_0}{a_0} \right) \text{ кг} \quad (VI.8)$$

где  $a_0$  — процентное содержание сухого вещества в фосфогипсе после первой фильтрации.

Количество первого фильтрата  $G_{\phi_1}$  есть сумма количеств продукционной фосфорной кислоты и оборотной кислоты:

$$G_{\phi_1} = G_{\text{прод}} + G_{\text{об.к}} \quad (\text{VI.9})$$

Количество второго фильтрата  $G_{\phi_2}$ , полученного после первой промывки фосфогипса, определяют по разности между количествами раствора разбавления и оборотной фосфорной кислоты:

$$G_{\phi_2} = G_{\text{р.р}} - G_{\text{об.к}} \quad (\text{VI.10})$$

Количество третьего фильтрата  $G_{\phi_3}$ , полученного после второй промывки фосфогипса и вводимого на первую промывку, определяют вычитанием количества влажного фосфогипса, направляемого на первую промывку  $G_r^0$ , из суммы количеств влажного фосфогипса, полученного после первой промывки  $G_r'$ , и второго фильтрата:

$$G_{\phi_3} = G_r' + G_{\phi_2} - G_r^0$$

Так как

$$G_r^0 = G_r (n + 1) - G_{\phi_1} \quad \text{и} \quad G_r' = \frac{G_r \cdot 100}{a_1}$$

то

$$G_{\phi_3} = G_{\phi_2} + \frac{G_r \cdot 100}{a_1} - [G_r (n + 1) - G_{\phi_1}] \quad (\text{VI.11})$$

где  $a_1$  — содержание сухого вещества в фосфогипсе после первой промывки, %.

Количество четвертого фильтрата  $G_{\phi_4}$ , полученного после первой промывки фосфогипса, определяется по следующей формуле

$$G_{\phi_4} = G_r'' + G_{\phi_3} - G_r' = \frac{G_r \cdot 100}{a_2} + G_{\phi_3} - \frac{G_r \cdot 100}{a_1} \quad (\text{VI.12})$$

где  $G_r''$  — количество фосфогипса после второй промывки;

$a_2$  — содержание сухого вещества в фосфогипсе после второй промывки, %.

Объем экстракционной аппаратуры  $V$  определяют по заданной на основании опытных данных продолжительности взаимодействия реагентов. При часовом объеме продукционной пульпы  $Q$  (в м<sup>3</sup>/ч) необходимый полезный объем:

$$V = Q\tau \text{ м}^3$$

Так как часовой объем продукционной пульпы

$$Q = (G_{\text{пр}} m) / (\rho \cdot 100) = G' / \rho$$

где  $m$  — часовое количество расходуемого фосфата, кг/ч;

$\rho$  — плотность реакционной пульпы, кг/м<sup>3</sup>,

то

$$V = (G_{\text{пр}} \tau m) / (\rho \cdot 100) = G' \tau / \rho \quad (\text{VI.13})$$

где  $G'$  — часовое количество пульпы, кг/ч.

**Пример VI.1.** Определить расход башенной (75%-ной) и 93%-ной  $H_2SO_4$  для разложения апатитового концентрата, содержащего 51,5%  $CaO$ , если норма кислоты равна 98% от стехиометрического количества.

*Решение.* Для разложения 100 кг апатитового концентрата необходимо 75%-ной  $H_2SO_4$  [см. формулу (VI.3)]

$$G'_k = \frac{1,75 \cdot 51,5 \cdot 0,98}{0,75} = 117,9 \text{ кг или}$$

$$117,9 \cdot 0,75 = 88,3 \text{ кг моногидрата}$$

Расход 93%-ной кислоты составит:  $88,3/0,93 = 94,9$  кг.

**Пример VI.2.** Определить выход пульпы, количество жидкой фазы в пульпе и количество раствора разбавления при сернокислотной экстракции фосфорной кислоты из 100 кг апатитового концентрата, если массовое отношение Ж/Т пульпы равно 2,5/1, гипсовое число равно 1,6, а количество веществ, выделяющихся в газовую фазу, равно 5 кг и расход серной кислоты (в натуре) составляет 117,9 кг.

*Решение.* По формуле (VI.4) находим выход пульпы:

$$G_{\text{п}} = 100 \cdot 1,6 (2,5 + 1) = 560 \text{ кг}$$

Количество жидкой фазы в пульпе:  $560 - 1,6 \cdot 100 = 400$  кг.

Количество раствора разбавления по формуле (VI.5) составит:

$$G_{\text{р.р}} = 560 - (100 + 117,9 - 5) = 347,1 \text{ кг}$$

**Пример VI.3.** Определить кратность циркуляции пульпы и количество серной кислоты, поступающей в последний и предпоследний экстракторы батарейной системы при сернокислотной экстракции фосфорной кислоты из апатитового концентрата, содержащего 51,5%  $CaO$ . Концентрация  $SO_3$  в жидкой фазе последнего экстрактора 2,5% и первого экстрактора 0,5%; отношение в пульпе Ж/Т = 2,5/1, выход продукционной пульпы составляет 560 кг на 100 кг апатитового концентрата.

*Решение.* В 100 кг жидкой фазы, возвращаемой с циркуляционной пульпой из последнего экстрактора в первый, содержится избыточной серной кислоты, в расчете на  $SO_3$ :  $2,5 - 0,5 = 2$  кг.

Это количество  $SO_3$  эквивалентно в пересчете на  $CaO$ :  $2 (56/80) = 1,4$  кг  $CaO$ .

Если 100 кг жидкой фазы циркулирующей пульпы эквивалентны по содержанию кислоты 1,4 кг  $CaO$ , то количество жидкой фазы в циркулирующей пульпе в расчете на 100 кг апатитового концентрата должно быть равным:

$$(51,5 \cdot 100)/1,4 = 3678,6 \text{ кг}$$

Следовательно, количество циркулирующей пульпы с отношением Ж/Т = 2,5/1, составит на 100 кг апатитового концентрата:

$$\frac{3678,6 (2,5 + 1)}{2,5} = 5150 \text{ кг}$$

Кратность циркуляции пульпы, выражаемая отношением количества циркулирующей пульпы к количеству производимой пульпы, будет:

$$N = 5150/560 = 9,2$$

С жидкой фазой циркулирующей пульпы из последнего экстрактора в первый поступает  $H_2SO_4$ :

$$3678,6 \frac{2,5 \cdot 98}{100 \cdot 80} = 112,7 \text{ кг}$$

В жидкой фазе реакционной пульпы, выходящей из первого экстрактора, содержится  $H_2SO_4$ :

$$\frac{(5150 + 560) \cdot 2,5 \cdot 0,5 \cdot 98}{(2,5 + 1) \cdot 100 \cdot 80} \approx 25 \text{ кг}$$

Это количество кислоты поступает в последний экстрактор. Количество свежей серной кислоты, которое необходимо ввести, равно:

$$112,7 - 25 = 87,7 \text{ кг}$$

По отношению к стехиометрическому количеству кислоты для разложения 100 кг апатитового концентрата это количество серной кислоты составит:

$$\frac{87,7}{1,75 \cdot 51,5} \cdot 100 = 97,3\%$$

Вычисленная норма серной кислоты находится в пределах значений (95—100% от стехиометрического количества), применяемых для экстракции фосфорной кислоты из апатитового концентрата.

Таким образом, в рассматриваемом случае необходимое количество серной кислоты, поступающее в систему, должно быть подано в последний экстрактор (или частично в предпоследний). В первый экстрактор свежую серную кислоту не подают. При других режимах работы она подается в первый или второй, или частично в другие экстракторы (соответственно, в первую, вторую или частично в другие секции многосекционного экстрактора).

**Пример VI.4.** Определить количество раствора разбавления и циркулирующей пульпы на 1000 кг разлагаемого апатитового концентрата, содержащего 3% фтора, если расход 93%-ной  $H_2SO_4$  равен 978,5 кг; гипсовое число 1,6; отношение в пульпе  $Ж/Т = 3/1$ ; степень выделения фтора в газовую фазу 20% от количества его в сырье; кратность циркуляции пульпы равна 6 : 1, а количество испарившейся воды в экстракторе составляет 262 кг на 1000 кг апатита.

*Решение.* Выход реакционной пульпы на 100 кг апатита по формуле (VI.4) равен

$$G_n = 100 \cdot 1,6 (3 + 1) = 640 \text{ кг}$$

или на 1000 кг апатита

$$G'_n = 1000 \cdot 1,6 (3 + 1) = 6400 \text{ кг}$$

Количество выделившихся газообразных веществ определяем с учетом того, что фтор переходит в газовую фазу в виде  $\text{SiF}_4$

$$G_{\text{газ}} = \frac{1000 \cdot 0,03 \cdot 0,2 \cdot 104}{4 \cdot 19} + 262 = 270,2 \text{ кг}$$

где 19 и 104 — атомная и молекулярная массы F и  $\text{SiF}_4$ .

Подставляя значения  $G'_n$  и  $G_{\text{газ}}$  в формулу (VI.5) и учитывая, что в данном случае расчет ведем не на 100, а на 1000 кг апатитового концентрата, находим количество раствора разбавления:

$$G_{p.p} = 6400 - (1000 + 978,5 - 270,2) = 4691,7 \text{ кг}$$

Количество циркулирующей пульпы на 1000 кг апатитового концентрата будет:  $6 \cdot 6400 = 38\,400$  кг.

**Пример VI.5.** Вычислить объем и число экстракторов, если количество получаемой пульпы при экстракции фосфорной кислоты из апатитового концентрата составляет 285,6 т/ч; плотность пульпы  $\rho = 1,48$  т/м<sup>3</sup>, а время пребывания пульпы в экстракторе равно 5 ч.

*Решение.* Необходимый полезный объем экстракторов по формуле (VI.13):

$$285,6 / 1,48 \cdot 5 \approx 965 \text{ м}^3$$

При установке двух экстракторов, полезный объем каждого составит:

$$965 : 2 = 482,5 \text{ м}^3$$

С учетом коэффициента заполнения экстрактора  $\varphi = 0,8$  полный его объем равен:

$$V = \frac{482,5}{0,8} = 603 \text{ м}^3$$

Высота каждого экстрактора, если диаметр аппарата  $D = 15$  м, равна:

$$H = V / 0,785 D^2 = 603 / (0,785 \cdot 15^2) \approx 3,4 \text{ м}$$

**Пример VI.6.** Определить размеры восьмисекционного железобетонного экстрактора прямоугольного сечения, предназначенного для получения 32%-ной по  $\text{P}_2\text{O}_5$  кислоты, если продолжительность экстракции 5 ч, а на экстракцию поступает 36,7 т/ч апатитового концентрата, 59,8 т/ч 56%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 145,2 т/ч раствора разбавления. Количество циркулирующей пульпы можно

не учитывать, так как поступающие материалы находятся в системе заданное время, независимо от того, присутствуют или отсутствуют другие потоки.

*Решение.* Объем экстрактора  $V_{\text{экстр}}$  равен произведению часового объема ( $Q$ ) поступающих материалов на продолжительность их пребывания в нем с учетом коэффициента заполнения  $\varphi$

$$V_{\text{экстр}} = Q\tau/\varphi; Q = \frac{36,7 + 59,8 + 145,2}{1,43} = 169 \text{ м}^3/\text{ч}$$

где 1,43 — плотность пульпы, т/м<sup>3</sup>.

Если степень заполнения экстрактора  $\varphi = 0,8$ , а пульпа находится в нем 5 ч, то

$$V_{\text{экстр}} = 169 \cdot 5 / 0,8 = 1056,3 \text{ м}^3$$

Принимаем ширину экстрактора  $b \approx 2,5 \text{ м}$ , длину  $l = 4,1 \text{ м}$ , где  $h$  — высота экстрактора является определяющим параметром, вычисляемым из равенства:

$$V_{\text{экстр}} = \frac{2}{3} bhl = \frac{2}{3} \cdot 2,5 \text{ м} \cdot 4,1 \text{ м} \cdot h = 6,83h^3$$

(2/3 — коэффициент, учитывающий толщину стенок и объем перегородок).

Внутренняя сторона экстрактора футерована в два слоя кислотоупорным кирпичом на кислотоупорном цементе; перегородки изготовлены из кислотоупорного кирпича. Основные размеры экстрактора находим, полагая по конструктивным соображениям, что  $h = 5,4 \text{ м}$ ; тогда:

$$b = 2,5 \cdot 5,4 = 13,5 \text{ м}; l = 4,1 \cdot 5,4 = 22,1 \text{ м}$$

Геометрический объем экстрактора:

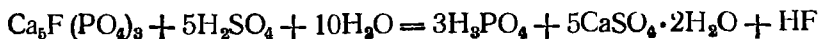
$$V_{\text{экстр}} = 2/3 \cdot 13,5 \cdot 5,4 \cdot 22,1 = 1074 \text{ м}^3$$

Первые четыре секции (по ходу потока пульпы) имеют объем (по практическим данным для рассматриваемой конструкции) приблизительно по 120 м<sup>3</sup> каждая, и четыре последние — по 150 м<sup>3</sup>.

**Пример VI.7.** Для получения 25%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (19,7%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) используют фосфорит, содержащий 27,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 43,5%  $\text{CaO}$  и 2,5%  $\text{F}$ . На разложение подают 92,5%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Определить по реакции разложения 1000 кг фосфорита расход серной кислоты, количество образовавшихся фосфорной кислоты, фосфогипса и фтористого водорода, а также необходимое количество воды (подаваемой с раствором разбавления).

*Решение.* Расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (моногидрата) по реакции



составит:

$$(1000 \cdot 0,435 \cdot 98) / 56 = 761,2 \text{ кг}$$

С учетом 10%-ного избытка на разложение примесей расходуется 92,5%-ной кислоты

$$(761,2 \cdot 1,1) / 0,925 = 905,2 \text{ кг}$$

содержащей воды:

$$905,2 - 761,2 \cdot 1,1 = 67,9 \text{ кг}$$

Образуется  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с учетом коэффициента извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$ , равного 0,97:

$$\frac{1000 \cdot 0,275 \cdot 0,97 \cdot 2 \cdot 98}{142} = 368,2 \text{ кг}$$

Количество кислоты, содержащей 25%-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  
 $368,2 / 0,25 = 1472,8 \text{ кг}$ .

Образуется, кг:

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad \frac{1000 \cdot 0,435 \cdot 172}{56} = 1336,1$$

$$\text{кристаллизационной воды} \quad \frac{1000 \cdot 0,435 \cdot 36}{56} = 279,6$$

$$\text{фтористого водорода} \quad \frac{1000 \cdot 0,025 \cdot 20}{19} = 26,3$$

Необходимое количество воды (подаваемой с раствором разбавления):

$$(1472,8 - 368,2) + 279,6 - 67,9 = 1316,3 \text{ кг}$$

**Пример VI.8.** Составить материальный баланс производства экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата на основании следующих исходных данных.

Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукционной кислоте 32%. Концентрация серной кислоты 76%. Апатитовый концентрат содержит 39,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 52%  $\text{CaO}$  и 3% фтора. Норма серной кислоты 100% от стехиометрической на  $\text{CaO}$ . Коэффициент извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  при экстракции 98%, коэффициент отмывки  $\text{P}_2\text{O}_5$  при фильтрации 98%.

В газовую фазу выделяется 20% фтора от содержащегося в сырье. Кратность циркуляции пульпы равна 5,8 : 1; в пульпе, поступающей на фильтрацию, отношение Ж/Т = 3/1. Влажность гипса на карусельном фильтре: в первой зоне 47%, во второй 44,2%, в третьей 42% и в четвертой — 40%. В процессе фильтрации испаряется на 1 т апатита 29,5 кг воды (по практическим данным). Расчет ведем на 1 т апатитового концентрата.

*Решение.* На разложение апатита, содержащего 52%  $\text{CaO}$ , расходуется, кг:

$$\text{моногидрата } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \frac{1000 \cdot 0,520 \cdot 98}{56} = 910$$

$$76\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad 910 / 0,76 = 1197,4$$



Кислота содержит воды:  $1197,4 - 910 = 287,4$  кг.  
Количество фтора, выделившегося при экстракции:  
 $1000 \cdot 0,03 \cdot 0,2 = 6$  кг

В пересчете на  $\text{SiF}_4$  это составляет:  $(6 \cdot 104)/(19 \cdot 4) = 8,21$  кг.  
Количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , кг:  
переходящее в раствор при экстракции —  
 $1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 = 386,12$

переходящее в кислоту при отмывке гипса —  
 $386,12 \cdot 0,98 = 378,40$

Потери  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляют, кг:  
при экстракции (с неразложившимся апатитом)  
 $394 - 386,12 = 7,88$

при отмывке  $386,12 - 378,40 = 7,72$

Количество образующейся кислоты (32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ )  $378,40/0,32 =$   
 $= 1182,5$  кг.

Кислота содержит воды:  $1182,5 - 378,4 = 804,1$  кг.

Найдем количества раствора разбавления и циркулирующей пульпы. Количество пульпы, поступающей на фильтрацию ( $\text{Ж}/\text{T} =$   
 $= 3/1$ ; гипсовое число 1,6) равно:

$$1600 \cdot (3 + 1) = 6400 \text{ кг}$$

В ней содержится жидкой фазы:  $6400 - 1600 = 4800$  кг, в том числе 32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т. е.

$$(4800 - 9,1) \cdot 0,32 = 1533,09 \text{ кг}$$

где 9,1 кг — количество влаги, испаряющейся в первой зоне фильтрации.

Количество жидкой фазы в фосфогипсе после первой фильтрации (до промывки в первой зоне влажность осадка по заданию 47%):

$$(1600 \cdot 47)/53 = 1418,6 \text{ кг}$$

Фосфорная кислота, содержащаяся в жидкой фазе осадка, после промывки фосфогипса возвращается в процесс.

В жидкой фазе осадка содержится  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

$$1418,6 \cdot 0,32 = 454,0 \text{ кг.}$$

Учитывая потери при отмывке фосфорной кислоты из фосфогипса, количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , вводимого (возвращаемого) на экстракцию с промывным раствором, равно:

$$454,0 - 7,72 = 446,28 \text{ кг}$$

Количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , вводимого на экстракцию с оборотной кислотой

$$1533,09 - (394 - 7,88) - 446,28 \approx 700,7 \text{ кг}$$

где 394 и 7,88 — количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  в исходном апатите и оставшееся в неразложившемся апатите, кг.

Количество оборотной кислоты с концентрацией 32%  $P_2O_5$ :  
 $700,7/0,32 = 2189,53$  кг.

Разность между расходом и приходом материалов дает количество промывного раствора, которое следует подать на экстракцию

$$(6400 + 8,21 + 140) - (1000 + 1197,4 + 2189,53) = 2161,28 \text{ кг}$$

где 1197,4 — количество вводимой 76%-ной  $H_2SO_4$ , кг;

140 — количество воды, испаряющейся при вакуум-испарении пульпы (по заданию), кг;

8,21 — количество фтора, выделяющегося в газовую фазу (в пересчете на  $SiF_4$ ), кг.

Концентрация  $P_2O_5$  в промывном растворе:

$$(446,28 \cdot 100)/2161,28 = 20,65\%$$

Количество раствора разбавления:

$$2189,53 + 2161,28 = 4350,81 \text{ кг}$$

Количество циркулирующей пульпы определим в соответствии с заданным значением кратности ее циркуляции (5,8) по отношению к пульпе, поступающей на фильтрацию. Количество циркулирующей в процессе пульпы:

$$6400 \cdot 5,8 = 37\,120 \text{ кг}$$

Составляем баланс материалов процесса экстракции (без учета испарения воды — см. ниже):

Поступает на экстракцию	кг	Уходит с экстракцией	кг
апатитовый концентрат . . .	1 000	фтор (в пересчете на $SiF_4$ )	8,21
серная кислота . . . . .	1 197,4	экстракционная пульпа . .	43 660
раствор разбавления . . . .	4 350,81		
циркуляционная пульпа	37 120		
<hr/>		<hr/>	
Всего . . .	43 668,21	Всего . . .	43 668,21

Определим содержание  $P_2O_5$  в экстракционной пульпе.

Количество  $P_2O_5$  в жидкой фазе экстракционной пульпы (циркулирующей и вновь образующейся при экстракции)

$$1533,09 \cdot 5,8 + 1533,09 = 10\,425,01 \text{ кг}$$

в том числе из апатитового концентрата 386,12 кг и из раствора разбавления

$$700 + 446,28 = 1146,98 \text{ кг}$$

Следовательно, вновь образующаяся пульпа содержит  $P_2O_5$ :

$$386,12 + 1146,98 = 1533,1 \text{ кг}$$

Количество  $P_2O_5$ , поступающей с циркуляционной пульпой:

$$10\,425,01 - (386,12 + 1146,98) \approx 8891,9 \text{ кг}$$

(или же  $1533,1 \cdot 5,8 \approx 8891,9$  кг).

На экстракцию поступает пульпы (при принятой кратности циркуляции 5,8 : 1 и без учета испаряющейся воды при экстракции)

$$6400 + 5,8 \cdot 6400 + 140 = 43\,660 \text{ кг}$$

В том числе, кг:

$$\begin{aligned} \text{твердой фазы} & 1600 + 5,8 \cdot 1600 = 1600 + 9280 = 10\,880 \\ \text{жидкой фазы} & 4800 + 5,8 \cdot 4800 + 140 + 27\,840 + 140 = \\ = & 32\,780 \end{aligned}$$

Концентрация  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы (без учета испарения):  $(10\,425,01/32\,780) \cdot 100 = 31,8\%$ .

Найдем распределение пульпы по секциям экстрактора при условии, что процесс протекает в пяти секциях.

I. В последнюю секцию поступает 6400 кг пульпы (то же количество, что и на фильтрацию, см. стр. 264), так как пульпа на циркуляцию отводится из предпоследней (четвертой) секции;

II. В первую секцию возвращается пульпа с учетом испаряющейся воды при экстракции

$$43\,660 - 6400 - 140 = 37\,120 \text{ кг}$$

(140 кг — количество воды, испаряющейся при вакуум-испарении пульпы)

в том числе, кг:

$$\begin{aligned} \text{твердой фазы} & 10\,880 - 1600 = 9280 \\ \text{жидкой фазы} & 32\,780 - 4800 - 140 = 27\,840 \end{aligned}$$

III. Количество  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы, возвращаемой в первую секцию (то же, что поступает с циркуляционной пульпой, см. выше):

$$10425,01 - 1533,09 = 8891,82 \text{ кг}$$

Концентрация  $P_2O_5$  в жидкой фазе циркулирующей пульпы:  $(8\,891,82/27\,840) \cdot 100 = 31,94\%$ .

Найдем количество воды, необходимое для промывки гипса:

Поступает в систему	кг	Уходит из системы	кг
серной кислоты . . . . .	1197,4	влажного гипса, содержащего 40% $H_2O$ . . . . .	$1600/0,6 \approx 2667$
апатитового концентрата . . . . .	1000	фосфорной кислоты . . . . .	1182,5
		$SiF_4$ . . . . .	8,2
		испаряется воды при фильтрации (по заданию) . . . . .	29,5
		испаряется воды при вакуум-охлаждении . . . . .	140
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	2197,4	Всего . . . . .	4027,2

Необходимо ввести воды в систему:  $4027,2 - 2197,4 \approx 1830 \text{ кг}$ .

Ниже приведен материальный баланс производства экстракционной фосфорной кислоты (на 1 т апатитового концентрата):

Приход	кг	Расход	кг
апатитовый концентрат	1 000	производственная фосфорная кислота	1 182,5
серная кислота . . . . .	1 197,4	фосфогипс (влажный) . . . . .	2 667,0
раствор разбавления		раствор разбавления	
оборотная кислота . . . . .	2 189,5	оборотная кислота . . . . .	2 189,5
промывные растворы	2 161,3	промывные растворы . . . . .	2 161,3
циркулирующая пульпа	37 120	фтористый газ (SiF <sub>4</sub> ) . . . . .	8,2
вода . . . . .	1 829,8	испарившаяся вода	
		при фильтрации . . . . .	29,5
		при вакуум-охлаждении	140
		циркулирующая пульпа . . . . .	37 120
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	45 498,0	Всего . . . . .	45 498,0

**Пример VI.9.** Составить материальный баланс по воде отделения экстракции фосфорной кислоты (32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (в расчете на 1000 кг апатитового концентрата, содержащего 52% CaO и с влажностью 1%). Для получения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> применяют 93%-ную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Количество просасываемого воздуха через аппаратуру составляет 12 500 м<sup>3</sup>/ч (в расчете на сухой). Воздух поступает с температурой 20 °С и относительной влажностью 70%; уходящие газы имеют температуру 40 °С и относительную влажность 72,7%. На промывку фосфогипса поступает 1830 кг H<sub>2</sub>O; в отмытом фосфогипсе содержится 40% H<sub>2</sub>O с концентрацией 0,7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При вакуум-охлаждении испаряется 162 кг H<sub>2</sub>O (значения других параметров см. в примере VI.8).

*Решение.*

**Приход воды**

С апатитовым концентратом поступает:  $1000 \cdot 0,01 = 10$  кг.

Серная кислота (93%-ная) с учетом воды, необходимой для образования моногидрата серной кислоты, привносит, кг:

$$93\% \text{-ной } H_2SO_4 \quad \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot 98}{56 \cdot 0,93} = 978,49$$

$$\text{воды с кислотой} \quad 978,49 (1 - 0,93) + \frac{910 \cdot 18}{98} = 235,63$$

[910 — расход моногидрата серной кислоты (см. выше)].

За счет разбавления 93%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 56%-ной поступает:

$$\frac{910}{0,56} - 978,49 = 646,51 \text{ кг}$$

Просасываемый воздух вносит:

$$\frac{12500 \cdot 0,7 \cdot 2,33 \cdot 10^8 \cdot 18}{(101,32 \cdot 10^8 - 23,3 \cdot 10^8 \cdot 0,7) 22,4} = 164,56 \text{ кг}$$

[ $23,3 \cdot 10^3$  — давление паров воды при  $20^\circ\text{C}$ , Па (17,5 мм рт. ст.);  
 $101,32 \cdot 10^3$  — нормальное атмосферное давление, Па (760 мм рт. ст.)].

На промывку фосфогипса поступает 1830 кг (см. выше).

Общий приход воды, кг:

$$10 + 235,63 + 626,51 + 164,56 + 1830,0 \approx 2886,7 \text{ кг}$$

Расход воды

Продукционная кислота (32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) уносит:

$$378,4 \cdot \frac{100 - 32}{32} = 804,1 \text{ кг}$$

[378,4 — количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , перешедшее в продукционную фосфорную кислоту, см. стр. 264].

С фосфогипсом уходит, кг:

$$\text{с жидкой фазой его } 1066,6 \cdot \frac{100 - 0,7}{100} = 1059,13$$

[1066,6 — количество жидкой фазы в фосфогипсе, кг; 0,7 — концентрация  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе, %]

с твердой фазой фосфогипса при условии, что все количество окиси кальция, содержащееся в апатитовом концентрате, переходит в гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и что степень разложения апатита равна 98% —

$$\frac{520 \cdot 2 \cdot 18 \cdot 0,98}{56} = 327,6$$

[520 — количество  $\text{CaO}$  в апатитовом концентрате, кг]

всего вода с фосфогипсом  $1059,13 + 327,6 = 1386,73$

Испаряется воды в вакуум-испарителе 162 кг (см. выше).

Уходящие из системы газы уносят воды:

$$\frac{12550 \cdot 0,727 \cdot 7,37 \cdot 10^3 \cdot 18}{(101,32 \cdot 10^3 - 7,37 \cdot 10^3 \cdot 0,727) 22,4} = 534 \text{ кг}$$

[ $17,37 \cdot 10^3$  — давление паров воды при  $40^\circ\text{C}$ , Па (55,3 мм рт. ст.);  
 $101,32 \cdot 10^3$  — нормальное атмосферное давление, Па (760 мм рт. ст.)].

Общий расход воды:

$$804,1 + 1386,73 + 162 + 534 = 2886,83$$

Полное совпадение расхода и прихода воды в системе обеспечивает практическое отсутствие загрязненных технологических стоков в цехе и возможность отмывки фосфорной кислоты из фосфогипса рассчитанным количеством воды. При этом не учитывается вода, поступающая на барометрические конденсаторы (после вакуум-испарителя и вакуум-фильтра), которая уходит в виде кремнефтористоводородной кислоты или циркулирует в про-

цессе. Кроме того, не учитывается вода в виде гидратных соединений фосфатов алюминия, железа, магния, которые образуются при переработке некоторых видов фосфатного сырья.

**Пример VI.10.** Составить часовой тепловой баланс процесса экстракции фосфорной кислоты (32%  $P_2O_5$ ) для цеха производительностью 110 тыс. т в год в пересчете на  $P_2O_5$ .

Часовой расход составляет: апатитового концентрата 36,7 т; 100%-ной  $H_2SO_4$  33,5 т; циркулирующей пульпы на входе в вакуум-испаритель 1412 т, а на выходе из него 1406 т; раствора разбавления 145,2 т. На фильтрование отводится 235 т/ч пульпы. В экстрактор поступает разбавленная до 56% серная кислота, охлажденная до  $40^\circ$ . Раствор разбавления содержит 29,2%  $P_2O_5$ , а жидкая фаза циркулирующей пульпы 32%  $P_2O_5$ . В экстрактор подается 5000 м<sup>3</sup>/ч воздуха для отсоса выделяющихся газов. Теплотери в окружающую среду составляют по практическим данным ~1,8% от других статей расхода. Часовой расход материалов и некоторые другие величины см. выше.

### Приход теплоты

Суммарная теплота определяется теплотами, вносимыми: апатитом ( $Q_{ап}$ ), серной кислотой ( $Q_{ск}$ ), раствором разбавления ( $Q_{р.р}$ ), а также теплотами реакции ( $Q_p$ ) и разбавления серной кислоты в экстракторе ( $Q_{разб}$ ). Кроме того, теплоту вносит поступающий воздух ( $Q_{возд}$ ) и циркулирующая пульпа ( $Q_{ц.п}$ ). Итак:

$$Q_{прих} = Q_{ап} + Q_{ск} + Q_{р.р} + Q_p + Q_{разб} + Q_{возд} + Q_{ц.п}$$

Определим эти теплоты:

$$Q_{ап} = 36\,700 \cdot 0,783 \cdot 17,6 = 505\,755 \text{ кДж} \approx 505 \text{ МДж}$$

[0,783 — удельная теплоемкость апатитового концентрата, кДж/(кг·К); 17,6 — средняя температура в Северо-Западном районе в июле, т. е. в период наиболее напряженного теплового режима цеха,  $^\circ\text{C}$ ].

$$Q_{ск} = 59\,800 \cdot 2,470 \cdot 40 = 5\,908\,747 \text{ кДж} \approx 5908,7 \text{ МДж}$$

[2,470 — удельная теплоемкость 56%-ной  $H_2SO_4$ , кДж/(кг·К); 40 — температура кислоты,  $^\circ\text{C}$ ];

$$Q_{р.р} = 145\,200 \cdot 3,036 \cdot 55 = 24\,245\,496 \text{ кДж} \approx 24\,245,5 \text{ МДж}$$

[3,036 — удельная теплоемкость раствора разбавления фосфорной кислоты концентрации 29,2%  $P_2O_5$  или 40,3%  $H_3PO_4$ , кДж/(кг·К), определяемая по уравнению

$$C = 4,2324 - 0,02968 \cdot 40,3 = 3,036 \text{ кДж/(кг·К)}$$

а 55 — температура поступающего раствора разбавления,  $^\circ\text{C}$ ].

Тепловой эффект реакции взаимодействия серной кислоты с апатитовым концентратом (при условии, что вся  $P_2O_5$  в апатитовом концентрате находится в виде фторапатита)

$CaF(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 10H_2O = 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3H_3PO_4 + HF + q$   
определяем по закону Гесса:

$$q = (5 \cdot 2022,6 + 3 \cdot 1278,2 + 269,6) - 6828,7 + 5 \cdot 839,5 + 10 \cdot 286,4 = 14\,217,2 - 13\,890,2 = 327 \text{ кДж/кмоль}$$

Здесь значения теплот образования реагирующих веществ и образующихся продуктов реакции равны, в кДж/кмоль:

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (тв.) . . . . .	2022,6	$CaF(PO_4)_3$ (тв.) . . . . .	6828,7
$H_3PO_4$ (р-р) . . . . .	1278,2	$H_2SO_4$ (р-р) . . . . .	839,5
$HF$ (г.) . . . . .	269,6	$H_2O$ (ж.) . . . . .	286,4

Отсюда:

$$Q_p = \frac{36700 \cdot 0,93 \cdot 0,98 \cdot 327 \cdot 1000}{504} = 21\,701\,627 \text{ кДж} \approx 21\,701,6 \text{ МДж}$$

[0,93 — содержание фторапатита в апатитовом концентрате, доля единицы; 0,98 — степень разложения фторапатита, доля единицы; 504 — молекулярная масса фторапатита].

Теплоту разбавления в экстракторе 56%-ной  $H_2SO_4$  определяем по формуле:

$$Q_{разб} = G_k q / 98 = (33\,500 \cdot 20\,976,9) / 98 = 717\,065 \text{ кДж} \approx 7170,7 \text{ МДж}$$

Здесь  $G_k$  — часовое количество серной кислоты, поступающей в экстрактор, кг.

Удельную теплоту разбавления серной кислоты  $q$  определяем по формуле:

$$q = \frac{74776n_2}{n_2 + 1,7983} - \frac{74776n_1}{n_1 + 1,7983} \text{ кДж/кмоль}$$

Здесь  $n_1$  и  $n_2$  — мольное отношение  $H_2O : H_2SO_4$  в исходном и конечном растворах серной кислоты (до и после разбавления в экстракторе):

$$n_1 = (44 \cdot 98) / (18 \cdot 56) = 4,28 \text{ кмоль } H_2O / \text{кмоль } H_2SO_4$$

Для определения  $n_2$  необходимо знать концентрацию серной кислоты  $C_2$  после разбавления в экстракторе (в предположении, что взаимодействие кислоты с апатитом происходит после смешения ее с другими жидкими компонентами). Эту концентрацию определяют по данным материального баланса, составленного на 1000 кг апатитового концентрата

$$C_2 = \frac{910}{910 + 715 + 3940,6 \cdot 1 - 0,403 + 38234,4 \cdot 0,75 (1 - 0,442)} \cdot 100 = 4,55\%$$

- где 910 и 715 — количества моногидрата и воды, поступающих с 56%-ной  $H_2SO_4$ , кг;  
 3 940,6 и 38 234,4 — количества раствора разбавления и циркулирующей пульпы, поступающих в экстрактор, кг;  
 0,403 и 0,442 — концентрации  $H_3PO_4$  в растворе разбавления и циркулирующем растворе, доли единицы;  
 0,75 — содержание жидкой фазы в циркулирующей пульпе, доли единицы.

Окончательно:

$$n_2 = \frac{95,5}{18} \cdot \frac{98}{4,5} = 115,54 \text{ кмоль } H_2O/\text{кмоль } H_2SO_4$$

Следовательно:

$$q = \frac{74776 \cdot 115,54}{115,54 + 1,7983} - \frac{74776 \cdot 4,28}{4,28 + 1,7983} = 20\,976,9 \text{ кДж/кмоль}$$

Поступающий в экстрактор воздух вносит:

$$Q_{\text{возд}} = 5000 \cdot 1,004 \cdot 1,29 \cdot 20 + \\ + \frac{5000 \cdot 2333 \cdot 18 \cdot 0,8}{(101323 - 2333 \cdot 0,8) \cdot 22,4} \cdot 2530 = 320\,275 \text{ кДж} \approx 320,3 \text{ МДж}$$

5000 — объем при н. у. поступающего воздуха (по практическим данным),  $m^3/ч$ ;

1,004 — теплоемкость воздуха, кДж/(кг·К);

1,29 — плотность воздуха при 0 °С и  $1,013 \cdot 10^5$  Па (760 мм рт. ст.),  $кг/м^3$ ;

2333 Па — парциальное давление водяных паров в насыщенном при 20° воздухе (17,5 мм рт. ст.);

0,8 — относительная влажность воздуха;

2530 — энтальпия водяных паров при 20 °С, кДж/кг].

Теплота, поступающая в экстрактор с циркулирующей пульпой из вакуум-испарителя  $Q_{ц.п}$  есть разность между общим приходом и расходом теплоты.

И окончательно, общий приход теплоты в экстрактор равен:

$$Q_{\text{прих}} = 505\,755 + 5\,908\,747 + 24\,245\,496 + 21\,701\,627 + \\ + 7\,170\,675 + 320\,275 + Q_{ц.п} = 59\,852\,575 + Q_{ц.п}$$

Расход теплоты

Уносимая теплота есть сумма теплот: пульпы, направляемой на фильтрацию ( $Q_{п}$ ); газов, выходящих из экстрактора ( $Q_{г}$ ); циркулирующей пульпы, поступающей из экстрактора в вакуум-испаритель для охлаждения ( $Q'_{ц.п}$ ) и теплопотерь ( $Q_{\text{пот}}$ ).

Определяем эти теплоты.

Теплота отходящей от экстрактора пульпы на фильтрацию при 69 °С равна:

$$Q_{п} = 235\,000 C_{п} \cdot 69$$



Здесь 235 000 — количество пульпы, кг;  
 69 — температура, °С;  $C_{п}$  — удельная теплоемкость  
 пульпы, кДж/(кг·К), определяемая по формуле:

$$C_{п} = C_{ж}x_{ж} + C_{тв}x_{тв}$$

[ $C_{ж}$  и  $C_{тв}$  — теплоемкости жидкой и твердой фаз в пульпе, кДж/(кг·К);  $x_{ж}$  и  $x_{тв}$  — массовые доли жидкой и твердой фаз в пульпе].

Принимаем, что жидкая фаза пульпы представляет собой раствор фосфорной кислоты (без учета примесей), а твердая фаза — гипс; тогда:

$$C_{п} = (4,2324 - 0,02968 \cdot 44,2) \frac{4800}{6400} + 1,072 \cdot \frac{1600}{6400} =$$

$$= 3,188 \text{ кДж/(кг·К)}$$

[4,2324 — 0,02968 · 44,2 — удельная теплоемкость фосфорной кислоты концентрации 44,2%  $H_3PO_4$  или 32%  $P_2O_5$  (см. выше);

4800/6400 — содержание фосфорной кислоты в пульпе с отношением Ж/Т = 3/1; 1600/6400 — содержание гипса в пульпе; 1,072 — теплоемкость гипса].

И окончательно:

$$Q_{п} = 235\,000 \cdot 3,188 \cdot 0,69 = 51\,693\,420 \text{ кДж} \approx 51\,693,4 \text{ МДж/ч}$$

Теплота газов, уходящих из экстрактора при 40°, в расчете на воздух и водяные пары (теплотами HF и SiF<sub>4</sub> вследствие малости их пренебрегаем):

$$Q_{г} = 5000 \cdot 1,004 \cdot 1,29 \cdot 40 + \frac{5000 \cdot 7373 \cdot 18 \cdot 0,8}{(101323 - 7373 \cdot 0,8) 22,4} 2568,6 =$$

$$= 896\,950 \text{ кДж} \approx 897,0 \text{ МДж/ч}$$

Здесь 5000 · 1,004 · 1,29 · 40 — теплота, уносимая воздухом, поступающим в экстрактор (см. выше); 7373 Па — парциальное давление водяных паров в газе, насыщенном при 40 °С (55,3 мм рт. ст.); 0,8 — относительная влажность воздуха; 2568,6 — теплота водяных паров, кДж/кг.

Теплота, уносимая циркулирующей пульпой, направляемой в вакуум-испаритель, составляет:

$$Q'_{п} = 1\,412\,000 \cdot 3,188 \cdot 69 = 310\,405\,608 \text{ кДж} \approx 310\,405,6 \text{ МДж}$$

1 412 000 — количество циркулирующей пульпы, кг; 3,188 — теплоемкость пульпы, кДж/(кг·К)].

Теплопотери  $Q_{пот}$  по практическим данным составляют ~1,8% от других статей расхода теплоты, т. е. 6533,9 МДж.

Общий расход теплоты из экстрактора составит:

$$Q_{рвох} = 51\,693,4 + 897,0 + 310\,405,6 + 6533,9 = 369\,529,9 \text{ МДж/ч}$$

Зная общий расход, определяем теплоту, вносимую поступающей в экстрактор циркулирующей пульпой; она равна:

$$Q_{ц.п} = 369\,529,9 - 59\,852,6 = 309\,677,3 \text{ МДж}$$

Приводим часовой тепловой баланс отделения экстракции фосфорной кислоты:

Приход	МДж/ч	Расход	МДж/ч
с апатитовым концентратом	505,8	с пульпой, поступающей на фильтрование	51 693,4
с 56%-ной $H_2SO_4$	5 908,7	с газами, уходящими из экстрактора	897,0
с раствором разбавления	24 245,5	с циркулирующей пульпой, выходящей из экстрактора	310 405,6
теплота реакции разложения апатита	21 701,6	теплопотери	6 533,9
теплота разбавления 56%-ной $H_2SO_4$	7 170,7		
с входящим воздухом	320,3		
с циркулирующей пульпой	309 677,3		
<b>Всего</b>	<b>369 529,9</b>	<b>Всего</b>	<b>369 529,9</b>

**Пример VI.11.** Составить материальный баланс фильтрации экстракционной пульпы, полученной из 93%-ной  $H_2SO_4$  и апатитового концентрата, содержащего 39,4%  $P_2O_5$ , 52%  $CaO$  и 3% фтора.

Исходные данные: концентрация продукционной фосфорной кислоты 32%  $P_2O_5$ ; коэффициент разложения апатита 98%; коэффициент отмывки фосфогипса 98%; содержание жидкой фазы (влажность) в отбросном промытом фосфогипсе 40%; в пульпе отношение Ж/Т = 3/1; степень выделения фтора в газовую фазу 20% от содержания его в сырье.

В процессе экстракции испаряется 262 кг  $H_2O$  на 1 т апатита. Фильтрация осуществляется на карусельном вакуум-фильтре с четырьмя зонами фильтрации: одна основная и три промывные. Влажность отмытого гипса по зонам: после первой (основной) фильтрации 52%, после второй (т. е. первой промывки) — 50%, после третьей (т. е. второй промывки) — 45%.

Расчет составляем на 1000 кг апатитового концентрата по основным стадиям процесса.

*Решение.*

**Основная фильтрация**

*Приход.* При гипсовом числе  $G_r = 1,6$  количество поступающей на фильтрацию пульпы по формуле (VI.4):

$$G_n = 1,6 \cdot 1000 (3 + 1) = 6400 \text{ кг}$$

*Расход.* Выход продукционной фосфорной кислоты по формулам (VI.6) и (VI.1):

$$G_{\text{п,од}} = \frac{1000 \cdot 0,394 \cdot 98 \cdot 98}{32 \cdot 100} = 1182,5 \text{ кг}$$

Количество фосфогипса после первой фильтрации:  $\frac{1600 \cdot 100}{100 - 52} = 3333,3 \text{ кг}$ .

В том числе, кг:

гипс 1600  
жидкая фаза 1733,3

Количество оборотной фосфорной кислоты по формуле (VI.8):

$$G_{\text{об.к}} = 1600 \cdot 3 - (1182,5 + 1733,3) = 1884,2 \text{ кг}$$

Составляем материальный баланс основной фильтрации:

Приход	кг	Расход	кг
пульпа . . . . .	6400	производственная фосфорная кислота . . . . .	1182,5
		оборотная кислота . . . . .	1884,2
		фосфогипс . . . . .	3333,3
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	6400	Всего . . . . .	6400,0

### Первая промывка

*Приход.* Количество фосфогипса, поступающее с основной фильтрации, составляет 3333 кг.

Количество третьего фильтрата, используемого для первой промывки фосфогипса, определяем по формуле (VI.11), в которой неизвестными являются  $G_{\text{ф}_1}$  и  $G_{\text{ф}_2}$ .

Количество первого фильтрата  $G_{\text{ф}_1}$  рассчитываем по формуле (VI.9)

$$G_{\text{ф}_1} = 1182,5 + 1884,2 = 3066,7 \text{ кг}$$

где 1182,5 — выход производственной кислоты, кг;

1884,2 — количество оборотной фосфорной кислоты, кг.

Количество второго фильтрата  $G_{\text{ф}_2}$ , направляемого в экстракторы, вычисляем по формуле (VI.10). Количество раствора разбавления находим по формуле (VI.5):

$$G_{\text{р.р}} = 6400 - (1000 + 978,5 - 270,2) = 4691,7 \text{ кг}$$

Здесь  $978,5 = G_{\text{к}}$  — расход 93%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1000 кг апатитового концентрата; расход находим по содержанию  $\text{CaO}$  в сырье, используя формулу (VI.2)

$$G_{\text{к}} = \frac{1,75 \cdot 0,52 \cdot 1000}{0,93} = 978,5 \text{ кг}$$

$G_{\text{газ}}$  — количество выделившихся в газовую фазу фтористых соединений (в расчете на  $\text{SiF}_4$ ) и водяных паров:

$$G_{\text{газ}} = \frac{1000 \cdot 0,03 \cdot 0,2 \cdot 104}{4 \cdot 19} + 262 = 270,2 \text{ кг}$$

Зная  $G_{\text{р.р}}$  и  $G_{\text{об.к}}$ , находим  $G_{\text{ф}_2}$ :

$$G_{\text{ф}_2} = 4691,7 - 1884,2 = 2807,5 \text{ кг}$$

Подставляя вычисленные значения в формулу (VI.11), получим:

$$G_{\text{ф}_2} = 2807,5 + \frac{1600 \cdot 100}{100 - 50} - (6400 - 3066,7) \approx 2674,2 \text{ кг}$$

*Расход.* Количество второго фильтрата, согласно предыдущим расчетам, составляет 2807,5 кг.

Фосфогипс после первой промывки (при влажности 50%) получается 3200 кг.

Составляем материальный баланс первой промывки:

Приход	кг	Расход	кг
фосфогипс . . . . .	3333,3	второй фильтрат . . . . .	2807,5
третий фильтрат . . . . .	2674,2	фосфогипс . . . . .	3200
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	6007,5	Всего . . . . .	6007,5

### В т о р а я п р о м ы в к а

*Приход.* Количество поступающего на промывку фосфогипса с влажностью 50% составляет 3200 кг.

Количество четвертого фильтра, используемого для второй промывки фосфогипса, по формуле (VI.12) равно:

$$G_{\Phi} = \frac{1600 \cdot 100}{100 - 45} + 2674,2 - \frac{1600 \cdot 100}{100 - 50} = 2383,3 \text{ кг}$$

*Расход.* Количество третьего фильтрата, полученного после второй промывки фосфогипса, составляет 2674,2 кг.

Количество фосфогипса после второй промывки:

$$\frac{1600 \cdot 100}{100 - 45} = 2909,1 \text{ кг}$$

Составляем материальный баланс второй промывки:

Приход	кг	Расход	кг
фосфогипс . . . . .	3200	третий фильтрат . . . . .	2674,2
четвертый фильтрат . . . . .	2383,3	фосфогипс . . . . .	2909,1
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	5583,3	Всего . . . . .	5583,3

### Т р е т ь я п р о м ы в к а

*Приход.* Количество фосфогипса, поступающего на третью промывку, составляет 2909,1 кг.

Количество воды на 1000 кг апатита, направляемой на промывку фосфогипса, определяем по формуле (VI.7):

$$1182,5 + \frac{1600 \cdot 40}{100 - 40} + 1600 + 270,2 - 1000 - 978,4 = 2140,9 \text{ кг}$$

*Расход.* Количество отбросного фосфогипса:

$$\frac{1600 \cdot 100}{100 - 40} = 2666,7 \text{ кг}$$

Количество четвертого фильтра равно 2383,3 кг.

## Составляем материальный баланс третьей промывки

Приход	кг	Расход	кг
фосфогипс . . . . .	2909,1	четвертый фильтрат . . .	2383,3
вода на промывку фосфо- гипса . . . . .	2140,9	отбросный фосфогипс . . .	2666,7
Всего . . . . .	5050,0	Всего . . . . .	5050,0

**Пример VI.12.** Определить фильтровальную поверхность карусельного вакуум-фильтра, необходимую для отделения фосфорной кислоты от фосфогипса и его промывки при производстве экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата в цехе мощностью 110 тыс. т.  $P_2O_5$  в год.

Исходные данные: производительность цеха по первому (основному) фильтрату составляет 43,4 т/ч продукционной (32%  $P_2O_5$ ) и 69,3 т/ч оборотной кислоты, плотность первого фильтрата 1260 кг/м<sup>3</sup>; по второму фильтрату — 75,7 т/ч, плотность 1210 кг/м<sup>3</sup>; по третьему фильтрату — 70,8 т/ч, плотность 1060 кг/м<sup>3</sup>; по четвертому фильтрату — 60 т/ч, плотность 1020 кг/м<sup>3</sup>.

Карусельный фильтр имеет 24 лотка, установленные на каретках с колесами, движущимися по круговым рельсам. На лотки поступает суспензия. После окончания стадий фильтрования и промывки фосфогипса лоток автоматически опрокидывается и сбрасывает лепешку фосфогипса в бункер. Затем фильтровальную ткань (лавсан) промывают водой. Корпус фильтра изготавливается из стали X18H12M2T (ЭИ-448).

Общая фильтровальная поверхность состоит из зон: основной фильтрации, первой, второй и третьей промывок, подсушки фосфогипса и промывки ткани.

*Решение.* Необходимая поверхность зоны основной фильтрации:

$$F_{o. \phi} = G_{o. \phi} / V_{o. \phi}, \text{ м}^2$$

Здесь  $G_{o. \phi}$  — производительность цеха по основному фильтрату, м<sup>3</sup>/ч;

$V_{o. \phi}$  — удельная производительность основной зоны фильтрации, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), определяемая по уравнению фильтрации;

$$V_{o. \phi}^2 + 2V_{o. \phi} \phi C = K_{o. \phi}$$

В этом уравнении:

$C$  — константа фильтрации, характеризующая гидравлическое сопротивление ткани, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>;

$K_{o. \phi}$  — константа фильтрации, учитывающая гидродинамические условия процесса и физико-химические свойства осадка и фильтрата.

По практическим данным:  $C = 0,94 \text{ м}^3/\text{м}^2$  и  $K_{o. \phi} = 68,9 \text{ м}^2/\text{ч}$ . Тогда:

$$V_{o. \phi}^2 + 2V_{o. \phi} \cdot 0,94 = 68,9 \text{ м}^2/\text{ч} \text{ и } V_{o. \phi} = 7,39 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

Производительность фильтра по основному фильтрату:

$$G_{o. \phi} = \frac{43400 + 69300}{1260} = 89,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Необходимая поверхность зоны основной фильтрации:

$$F_{o. \phi} = 89,4/7,39 = 12,1 \text{ м}^2$$

Для расчета поверхности зоны первой промывки из практических данных принимаем значения констант:  $C = 0,94 \text{ м}^3/\text{м}^2$  и  $K'_{\text{пр}} = 37,4 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Удельная производительность зоны первой промывки, рассчитанная по уравнению фильтрации, составит  $V'_{\text{пр}} = 5,14 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ; поверхность зоны первой промывки:

$$F'_{\text{пр}} = 75700/(5,14 \cdot 1210) = 12,2 \text{ м}^2$$

Здесь 75 700 — количество фильтрата, кг/ч;

1210 — плотность второго фильтрата, кг/м<sup>3</sup>

Для расчета поверхности второй зоны промывки принимаем константу  $C = 0,94 \text{ м}^3/\text{м}^2$ , а  $K''_{\text{пр}}$  определяем из равенства

$$K''_{\text{пр}} \mu''_{\text{пр}} = K'_{\text{пр}} \mu'_{\text{пр}}$$

где  $\mu_{\text{пр}}$  и  $\mu''_{\text{пр}}$  — вязкости фильтратов после первой и второй промывок, Па·с; они равны:  $\mu'_{\text{пр}} = 1,6 \cdot 10^{-3}$  и  $\mu''_{\text{пр}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ .

Кроме того:

$$K''_{\text{пр}} = (37,4 \cdot 1,6)/(0,8 \cdot 1,2) = 62,3 \text{ м}^3/\text{ч}$$

(0,8 — коэффициент, учитывающий уплотнение осадка на ленте фильтра).

Удельная производительность зоны второй промывки равна  $V''_{\text{пр}} = 7,0 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а поверхность зоны  $F''_{\text{пр}}$  составит:

$$F''_{\text{пр}} = 70800/(7,0 \cdot 1060) = 9,5 \text{ м}^2$$

Здесь 70 800 — количество фильтрата, кг/ч;

1060 — плотность фильтрата, кг/м<sup>3</sup>.

Аналогично расчету  $F_{o. \phi}$ ,  $F'_{\text{пр}}$  и  $F''_{\text{пр}}$  находим необходимую поверхность третьей зоны промывки:

$$F'''_{\text{пр}} = 9,8 \text{ м}^2$$

Общая поверхность всех зон фильтрации и промывок равна:

$$F_{\text{общ}} = 12,1 + 12,2 + 9,5 + 9,8 = 43,6 \text{ м}^2$$

Поверхность зон подсушки фосфогипса и промывки ткани ( $F_{\text{п.п}}$ ) составляет 50% от поверхности зон фильтрации и промывок (из практических данных) или  $43,6 \cdot 0,5 = 21,8 \text{ м}^2$ . Следовательно, общая необходимая поверхность фильтра будет:

$$43,6 + 21,8 = 65,4 \text{ м}^2$$

В соответствии с этим выбираем карусельный фильтр с общей рабочей поверхностью 80 м<sup>2</sup>. Габаритные размеры фильтра: ширина

18,3 м, длина 20,3 и высота 4,8 м. Карусель фильтра вращается со скоростью один оборот за 6 мин. Фильтр оборудован тремя электродвигателями.

Поверхность одного лотка фильтра:  $80/24 = 3,33 \text{ м}^2$ .

Количество лотков ( $m$ ) по зонам, рабочая фильтровальная поверхность каждой зоны ( $F$ ) и продолжительность каждой стадии  $\tau$ , приведены ниже:

Наименование зоны	$m$	$F, \text{ м}^2$	$\tau, \text{ с}$
основная фильтрация . . . . .	4	13,33	60
первая промывка . . . . .	4	13,33	60
вторая промывка . . . . .	4	13,33	60
третья промывка . . . . .	4	13,33	60
подсушка фосфогипса и промывка ткани	8	26,68	120
<b>Всего . . . . .</b>	<b>24</b>	<b>80</b>	<b>360</b>

**Пример VI.13.** Определить расход воды, необходимой для конденсации водяных паров из воздуха, отсасываемого с карусельного фильтра с поверхностью  $80 \text{ м}^2$ , цеха экстракционной фосфорной кислоты. Найти размеры барометрического конденсатора, работающего при следующих условиях:

количество воздуха, отсасываемого при фильтрации и промывке фосфогипса, при разрежении  $46,66 \cdot 10^3 \text{ Па}$  ( $350 \text{ мм рт. ст.}$ ) по практическим данным  $0,94 \text{ м}^3$  (н. у.) в 1 мин с  $1 \text{ м}^2$  фильтровальной поверхности;

температура паро-воздушной смеси до конденсатора  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
 степень насыщения воздуха водяными парами до и после конденсатора принимаем  $100\%$ ;

давление паро-воздушной смеси перед вакуум-насосом, т. е. после конденсатора —  $48 \cdot 10^3 \text{ Па}$  ( $360 \text{ мм рт. ст.}$ ).

*Решение.* В барометрический конденсатор поступает воздуха:

$$0,94 \cdot 60 \cdot 80 = 4512 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 4512 \cdot 1,29 = 5820,5 \text{ кг/ч}$$

При разрежении  $46,66 \cdot 10^3 \text{ Па}$  ( $350 \text{ мм рт. ст.}$ ) и  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  объем сухого воздуха равен:

$$\frac{4512 \cdot 101,32 \cdot 10^3 (273 + 50)}{(101,32 \cdot 10^3 - 46,66 \cdot 10^3) \cdot 273} = 9895,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество водяных паров в газе до конденсатора

$$\frac{12,33 \cdot 10^3 \cdot 100}{101,32 \cdot 10^3 - 46,66 \cdot 10^3} = 22,6\%, \text{ т. е. } \frac{4512 \cdot 22,6}{100 - 22,6} = 1317,5 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (н. у.) или } 1058,7 \text{ кг/ч}$$

где  $12,33 \cdot 10^3 \text{ Па}$  — парциальное давление ( $92,5 \text{ мм рт. ст.}$ ) насыщенного водяного пара при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При разрежении  $46,66 \cdot 10^3 \text{ Па}$  ( $350 \text{ мм рт. ст.}$ ) и  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  объем водяных паров:

$$\frac{1317,5 \cdot 101,37 \cdot 10^3 (273 + 50)}{54,66 \cdot 10^3 \cdot 273} = 2889,5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Таким образом, общий объем паро-воздушной смеси, поступающей в конденсатор, при разрежении  $44,66 \cdot 10^3$  Па (350 мм рт. ст.) составляет:

$$9895,4 + 2889,5 = 12784,9 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Температуру уходящего воздуха определяем по формуле

$$t_{\text{возд}} = t_n + 0,1(t_k - t_n) + 4 = 17,6 + 0,1(47 - 17,6) + 4 = 24,5^\circ\text{C}$$

где 17,6 и 47 — начальная и конечная температура охлаждающей воды,  $^\circ\text{C}$ .

Содержание водяных паров в воздухе после конденсатора

$$\frac{3,07 \cdot 10^3 \cdot 100}{48 \cdot 10^3} = 6,4\%, \text{ т. е. } \frac{4512 \cdot 6,4}{100 - 6,5} = 308,8 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ (н. у.)}$$

или 248,1 кг/ч

где  $3,07 \cdot 10^3$  Па — давление (23 мм рт. ст.) насыщенного пара при  $24,6^\circ\text{C}$ .

Расход воды на конденсацию пара

$$G_{\text{вод}} = \frac{(1058,7 - 248,1) \cdot (2591,6 - 4,187 \cdot 50)}{4,187(47 - 17,6)} = 15683,5 \text{ кг/ч}$$

где 2591,5 — кДж/кг — энтальпия водяного пара при  $50^\circ\text{C}$ ; 4,187 кДж/(кг·К) — теплоемкость воды.

Количество воды, уходящей из конденсатора, составит:

$$15683,5 + (1058,7 - 248,1) = 16494,1 \text{ кг/ч или } 16,5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

При установке двух барометрических конденсаторов (по одному на две зоны фильтрования) и допущении, что оба конденсатора работают с одинаковой нагрузкой, определим их основные размеры. Площадь сечения и диаметр конденсатора при скорости паро-воздушной смеси 15 м/с равны:

$$F_k = \frac{12784,9}{3600 \cdot 15 \cdot 2} = 0,19 \text{ м}^2 \text{ и } D = \sqrt{0,19/0,785} = 0,49 \text{ м} \approx 500 \text{ мм}$$

Необходимое число тарелок в конденсаторе составляет 6 шт, расстояние между ними 400 мм, высота барометрической трубы 7 м, а диаметр 100 мм.

Конденсаторы и ловушки для улавливания брызг изготавливают из углеродистой стали ( $\delta = 6$  мм); внутри они гуммированы.

**Пример VI.14.** Рассчитать объем газа, отсасываемого из вакуум-испарителя цеха экстракционной фосфорной кислоты производительностью 36,5 т/ч апатитового концентрата, если пульпа испарителя охлаждается от 69 до  $65,4^\circ\text{C}$ ; в вакуум-испаритель поступает 1412 т/ч пульпы, испаряется в нем воды 6030 кг/ч и выделяется 33,1 кг/ч фтора в газовую фазу.

*Решение.* Объемы газов, выходящих из вакуум-испарителя, рассчитывают в соответствии с их температурой и парциальным давлением водяных паров.



Парциальное давление паров воды над фосфорной кислотой концентрацией 32%  $P_2O_5$  при 65,4 °С составляет  $21,73 \cdot 10^3$  Па (163 мм рт. ст.). Однако, учитывая значения гидростатической  $\Delta' = 2$  °С и гидравлической  $\Delta'' = 1$  °С депрессий, фактическое давление водяного пара над кислотой следует принимать при температуре  $65,4 - (2 + 1) = 62,4$  °С. Этой температуре соответствует парциальное давление водяного пара  $18,40 \cdot 10^3$  Па (138 мм рт. ст.).

Таким образом, пренебрегая в расчетах парциальными давлениями воздуха, паров кислоты и соединений фтора вследствие их малости, получим, что давление в испарителе при кипении раствора составляет  $18,40 \cdot 10^3$  Па. В соответствии с этим объем отсасываемых водяных паров равен:

$$V_{\text{п}} = \frac{6030 \cdot 22,4 \cdot 101,32 \cdot 10^3 (273 + 65,4)}{18 \cdot 273 \cdot 18,4 \cdot 10^3} = 51220 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Кроме паров воды газовая фаза содержит воздух, количество которого зависит от свойств жидкости и герметичности системы.

Количество воздуха после вакуум-испарителя для данных условий составляет 62 кг/ч. Объем воздуха:

$$V_{\text{возд}} = \frac{62 \cdot 101,32 \cdot 10^3 (273 + 65,4)}{1,29 \cdot 273 \cdot 18,4 \cdot 10^3} = 328 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем газов, содержащих соединения фтора (в пересчете на  $H_2SiF_6$ ):

$$V_{\text{F}} = \frac{33,1 \cdot 22,4 \cdot 101,32 \cdot 10^3 (273 + 65,4)}{6 \cdot 19 \cdot 273 \cdot 18,4 \cdot 10^3} = 44 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Таким образом, общий объем газа, отсасываемого из вакуум-испарителя, составит:

$$V_{\text{общ}} = 51\,220 + 328 + 44 = 51\,592 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Вакуум-испаритель изготавливают из углеродистой стали в виде цилиндра с коническим днищем. Внутренняя сторона испарителя гуммирована и футерована кислотоупорным кирпичом на кислотоупорном цементе. Диаметр испарителя указанной производительности составляет 4770, а высота его 7880 мм.

**Пример VI.15.** Определить размеры промывной башни-абсорбера распыливающего типа для очистки от соединений фтора паро-воздушной смеси, отходящей из вакуум-испарителя цеха экстракционной фосфорной кислоты. Количество фтора в газе в пересчете на  $H_2SiF_6$  равно 33,1 кг/ч. Абсорбер орошается циркулирующим раствором 2%-ной  $H_2SiF_6$ , распыливаемым механическими форсунками при плотности орошения  $8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Температура в абсорбере поддерживается такой же, как и в вакуум-испарителе. В соответствии с этим, объем газа на входе в промывную башню и выходе из нее практически не изменяется и составляет  $51\,592 \text{ м}^3/\text{ч}$  (см. выше).

*Решение.* При скорости газа 1,5 м/с площадь поперечного сечения башни и ее диаметр равны:

$$F = \frac{51592}{1,5 \cdot 3600} \approx 9,7 \text{ м}^2; \quad D = \sqrt{\frac{9,7}{0,785}} = 3,5 \text{ м}$$

Количество раствора для орошения башни составит  $9,7 \cdot 8 = 77,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Требуемый объем башни определяем по уравнению массопередачи

$$V = \frac{G}{K \Delta c}, \text{ м}^3$$

в котором  $G$  — количество поглощаемого фтора, кг/ч;  $K$  — коэффициент абсорбции; по практическим данным для рассматриваемых условий он равен  $2000 \text{ г}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч} \cdot \text{г}/\text{м}^3)$ ;  $\Delta c$  — средняя движущая сила процесса абсорбции,  $\text{г}/\text{м}^3$ .

По практическим данным степень улавливания фтора в промывной башне составляет 95%. В соответствии с этим поглощается фтора ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ):

$$G = 33,1 \cdot 0,95 = 31,45 \text{ кг}$$

Количество образующейся 2%-ной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :

$$\frac{31,45 \cdot 144}{6 \cdot 19 \cdot 0,02} = 1986 \text{ кг}$$

Количество воды, подаваемой на абсорбцию, равно:  $2000 (1 - 0,02) = 1946,6 \text{ кг}$ .

Среднюю движущую силу вычисляем по формуле:

$$\Delta c = \frac{(C_1 - C_1^*) - (C_2 - C_2^*)}{2,3 \lg \frac{C_1 - C_1^*}{C_2 - C_2^*}}$$

Здесь  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации фтора ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) в газе до и после абсорбции,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;

$C_1^*$  и  $C_2^*$  — равновесные концентрации  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  над раствором кремнефтористоводородной кислоты, орошающей абсорбер и выходящей из него,  $\text{г}/\text{м}^3$ .

Поскольку количество циркулирующей кислоты значительно превышает количество образующейся  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , постольку концентрация ее по высоте абсорбера практически не изменяется, т. е.  $C_1^* = C_2^*$  и составляет над 2%-ной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   $0,013 \text{ г}/\text{м}^3$ . Далее:

$$C_1 = \frac{31450}{51592} = 0,610 \text{ и } C_2 = \frac{33100 - 31500}{51592} = 0,032 \text{ г}/\text{м}^3$$

$$\Delta c = \frac{(0,610 - 0,013) - (0,032 - 0,013)}{2,3 \lg \frac{0,610 - 0,013}{0,032 - 0,013}} = 0,167 \text{ г}/\text{м}^3$$

$$V = \frac{31500}{2000 \cdot 0,167} = 94,3 \text{ м}^3$$

Высота абсорбционной части башни  $H = 94,3/9,7 = 9,7$  м. Общую высоту башни принимаем 14, а диаметр 3,5 м.

Абсорбционная башня представляет собой стальной цилиндрический аппарат, внутри гуммированный слоем резины и футерованный кислотоупорным кирпичом. Форсунки изготовляют из стали ЭИ-943.

**Пример VI.16.** Предельно допустимая концентрация фтора на уровне земли не должна превышать  $\sim 0,02$  мг/м<sup>3</sup>. Рассчитать содержание фтора в приземной атмосфере ( $C_{\text{макс}}$ ), если количество выбрасываемого газа 17 050 м<sup>3</sup>/ч, концентрация фтора в газе 0,035 г/м<sup>3</sup>.

*Решение.* В каждом конкретном случае  $C_{\text{макс}}$  зависит от количества выбрасываемого в атмосферу воздуха, высоты трубы, скорости газа в устье трубы и определяется по формуле:

$$C_{\text{макс}} = K \frac{G_F}{2,5V_{\text{кр}}} \cdot 10^3, \text{ мг/дм}^3$$

Здесь:

$$V_{\text{кр}} = \frac{1,9DU_0}{\varphi h_r}, \text{ м/с}; \quad h_{\text{эф}} = h_r + \frac{1,9DU_0}{V_{\text{кр}}\varphi} \text{ м}$$

$G_F$  — количество соединений фтора (в пересчете на F), выбрасываемых в атмосферу, г/с;

2,5 — коэффициент, учитывающий продолжительность отбора пробы на анализ;

$V_{\text{кр}}$  — минимальная скорость ветра на высоте 10 м, м/с;

$h_{\text{эф}}$  — эффективная высота трубы выброса, м;

$h_r$  — геометрическая высота трубы, м (принимаем 35 м);

$K$  — удельная максимальная концентрация фтора у поверхности земли ( $K$  зависит от  $h_{\text{эф}}$ ), мг/м<sup>3</sup>;

$D$  — диаметр устья трубы, м (принимаем 0,8 м);

$U_0$  — скорость газа в устье трубы, м/с;

$\varphi$  — коэффициент, зависящий от  $h_r$  (при  $h_r = 35$ ,  $\varphi = 1,26$ );

$$U_0 = \frac{17050}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,8^2} = 9,43 \text{ м/с}$$

Минимальная скорость ветра составит:

$$V_{\text{кр}} = \frac{1,9 \cdot 0,8 \cdot 9,43}{1,26 \cdot 35} = 0,325 \text{ м/с}$$

Тогда

$$h_{\text{эф}} = 35 + \frac{1,9 \cdot 0,8 \cdot 9,43}{1,26 \cdot 0,325} \approx 70 \text{ м}$$

При  $h_{\text{эф}} = 70$  м  $K = 48 \cdot 10^{-3}$  мг/м<sup>3</sup> и концентрация фтора в приземной атмосфере равна:

$$C_{\text{макс}} = \frac{48 \cdot 10^{-3} \cdot 17050 \cdot 0,035 \cdot 10^3}{3600 \cdot 0,325 \cdot 2,5} = 0,009704 \text{ мг/м}^3$$

Эта концентрация примерно в 2 раза ниже допустимого содержания фтора по санитарным нормам.

**Пример VI.17.** Определить потери фтора с газами, выходящими из экстракционного отделения производства фосфорной кислоты концентрации 32%  $P_2O_5$ , при следующих условиях:

апатитовый концентрат содержит 3,0% фтора; в получаемой продукционной кислоте находится 2,0% фтора; в фосфогипсе 0,188% (в расчете на фосфогипс с 40% влаги).

По практическим данным можно принять, что из общего количества фтористых соединений, выделяющихся в газовую фазу, 70—75% образуется в вакуум-испарителе, 8—10% при фильтрации пульпы и промывке фосфогипса, а остальные 18—20% — в экстракторе, сборниках фильтратов, напорных баках, распределительных коробках и других аппаратах. Фтористые соединения, выделяющиеся в экстракторе и в вакуум-испарителе, на 95% улавливаются в промывной башне, установленной после вакуум-испарителя, а на 3% — в барометрическом конденсаторе. Остальное количество поступает с газами после вакуум-насоса на санитарную очистку в абсорбционные башни, куда направляются также газы, выделяющиеся в других аппаратах — вакуум-фильтре и проч. Степень поглощения фтора в абсорбционных башнях составляет 96,5%.

Расчет ведут на 1000 кг апатитового концентрата.

*Решение.*

**П р и х о д** фтора (в пересчете на элементарный), вводимого с апатитовым концентратом:  $1000 \cdot 0,03 = 30$  кг.

**Р а с х о д** фтора, кг:

с фосфорной кислотой  $1182,5 \cdot 0,02 = 23,65$

[1182,5 — количество продукционной кислоты, кг]

с фосфогипсом  $\frac{1600 \cdot 100}{60} \cdot 0,00188 \approx 5,01$

Таким образом, выделяется фтора в газовую фазу в вакуум-испарителе, экстракторе и других аппаратах:

$$30 - (23,65 + 5,01) = 1,34 \text{ кг}$$

Из этого количества выделяется, кг:

в вакуум-испарителе  $1,34 \cdot 0,72 = 0,96$

при фильтрации пульпы и промывке фосфогипса  $1,34 \cdot 0,09 \approx 0,12$

в экстракторе и др.  $1,34 - (0,96 + 0,12) = 0,26$

Поглощается фтора, кг:

в промывной башне, установленной после вакуум-испарителя —

$$0,96 \cdot 0,95 = 0,91$$

в барометрическом конденсаторе  $0,96 \cdot 0,03 \approx 0,03$

Следовательно, из газов, выделившихся в вакуум-испарителе, поступает на санитарную очистку:

$$0,96 - 0,91 - 0,03 = 0,02 \text{ кг}$$

Из газов, выделившихся при фильтровании и промывке осадка, улавливается в барометрическом конденсаторе  $\sim 70\%$  фтора, т. е.  $0,12 \cdot 0,7 \approx 0,08$  кг.

Поступает на абсорбцию для санитарной очистки 0,04 кг фтора.

Газы, отсасываемые из других аппаратов — экстракторов, сборников фильтратов и проч., содержащие  $1,34 - (0,96 + 0,12) = 0,26$  кг фтора, поступают после вакуум-насосов непосредственно в абсорбер санитарной очистки. Таким образом, всего поступает на санитарную очистку:

$$0,02 + 0,04 + 0,26 = 0,32 \text{ кг}$$

Потери фтора после абсорбционной системы санитарной очистки составляют

$$0,32(1 - 0,965) = 0,0108 \text{ кг на } 1000 \text{ кг апатитового концентрата}$$

или

$$\frac{0,0108}{30} \cdot 100 = 0,036\% \text{ от количества фтора, поступающего с апатитовым концентратом.}$$

Согласно вышеприведенным расчетам, материальный баланс фтора в производстве экстракционной неупаренной кислоты ( $32\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) без учета возврата циркулирующих потоков таков:

Приход	кг	Расход	кг
с апатитовым концентратом . . .	30	с неупаренной фосфорной кислотой ( $32\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) ( $1182,5 \cdot 0,02$ ) . . . . .	23,65
		с фосфогипсом . . . . .	5,01
		с раствором из промывной башни . . . . .	0,91
		с конденсатором из барометрических конденсаторов ( $0,03 + 0,08$ ) . . . . .	0,11
		с раствором из абсорбционной башни . . . . .	0,31
		потери с газами после абсорбции . . . . .	0,01
<b>Всего . . . . .</b>	<b>30</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>30,00</b>

**Пример VI.18.** Используя данные предыдущего примера, определить содержание фтора в газе до и после очистки, а также концентрацию его в приземной атмосфере (высота выхлопной трубы 35 м и диаметр устья ее — 0,8 м) при переработке в 1 ч 36,5 т апатитового концентрата, если вакуум-насосами отсасывается в час сухих газов, в основном воздуха и фтористых соединений: из экстрактора  $5000 \text{ м}^3$ ; от карусельного фильтра —  $4500 \text{ м}^3$ ; из вакуум-испарителя —  $50 \text{ м}^3$ ; из сборников фильтратов, распределительных коробок и других емкостей —  $3000 \text{ м}^3$ ; температура газа  $50^\circ \text{C}$  и степень насыщения его водяным паром (относительная влажность) на входе  $90\%$ , на выходе —  $100\%$ .

*Решение.* Содержание фтора в газе, кг/ч:

до очистки  $0,32 \cdot 36\,500/1000 = 11,68 \approx 12$

после очистки  $0,0108 \cdot 36\,500/1000 = 0,39 \approx 0,4$

(36 500 — расход апатитового концентрата, кг/ч).

Общее количество сухого газа, поступающего на тонкую очистку в абсорбционную систему (при н. у.):

$$V_{\text{общ}} = 5000 + 4500 + 50 + 3000 = 12550 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем газа, м<sup>3</sup>/ч:

при рабочих условиях на входе в абсорбционную систему —

$$V_{\text{н}} = 12550 \left( 1 + \frac{12,33 \cdot 10^3 \cdot 0,9}{101,32 \cdot 10^3 - 12,33 \cdot 10^3 \cdot 0,9} \right) \cdot \frac{273 + 50}{273} = 16675$$

[12,33 · 10<sup>3</sup> Па — давление водяных паров (92,5 мм рт. ст.) при 50 °С]

на выходе из абсорбционной системы —

$$V_{\text{к}} = 12550 \left( 1 + \frac{12,33 \cdot 10^3}{101,32 \cdot 10^3 - 12,33 \cdot 10^3} \right) \cdot \frac{273 + 50}{273} = 16919$$

Средний объем газа, проходящего через систему очистки:

$$\frac{16675 + 16919}{2} \approx 16\,797 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Концентрация фтора в газе, г/м<sup>3</sup>:

до очистки  $(11,7 \cdot 1000)/16\,797 \approx 0,7$

после очистки  $(0,4 \cdot 1000)/16\,797 \approx 0,024$

Для определения максимальной концентрации фтора в приземной атмосфере  $C_{\text{макс}}$  вычисляем значения величин, входящих в формулу (стр. 282).

Скорость газа в устье трубы:

$$U_0 = \frac{16797}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,8^2} = 9,29 \text{ м/с}$$

Минимальная скорость ветра при значении  $\varphi = 1,26$  для высоты трубы  $h_r = 35$  м равна:

$$V_{\text{кр}} = \frac{1,9 \cdot 0,8 \cdot 9,29}{1,26 \cdot 35} = 0,32 \text{ м/с}$$

Тогда эффективная высота выброса:

$$h_{\text{эф}} = 35 + \frac{1,9 \cdot 0,8 \cdot 9,29}{1,26 \cdot 0,32} = 70 \text{ м}$$

Значение коэффициента  $K$  (мг/м<sup>3</sup>) при  $h_{\text{эф}} = 70$  м равно  $48 \times 10^{-3}$ . Подставляя полученные значения в формулу (см. стр. 282), получим:

$$C_{\text{макс}} = 48 \cdot \frac{400 \cdot 10^{-3}}{3600 \cdot 0,32 \cdot 2,5} = 0,0067 \text{ мг/м}^3$$

Найденное значение примерно в 3,3 раза меньше допустимого, равного 0,02 мг/м<sup>3</sup>.

**Пример VI.19.** Экстракционную фосфорную кислоту в количестве 1182,5 кг (полученную из 1000 кг апатита), содержащую 32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 2% фтора, упаривают в вакуум-выпарной установке до концентрации 54% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В конечном продукте содержится 0,4% фтора. Выделившиеся при упаривании кислоты фтористые соединения поглощаются на 95% в абсорбере распыливающего типа. Определить количество образующейся продукционной 10%-ной кремнефтористоводородной кислоты и количество фтора в паро-газовой фазе на выходе из абсорбера, если производительность системы составляет 36,5 т/ч апатитового концентрата, а объем подсасываемого воздуха равен 100 м<sup>3</sup>/ч (при 0 °C и 1,013·10<sup>5</sup> Па).

Расчет ведем относительно 1000 кг апатитового концентрата.

*Решение.* Количество получаемой концентрированной кислоты (пренебрегая потерями P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при выпарке):

$$(1182,5 \cdot 0,32) / 0,54 = 700,7 \text{ кг}$$

Количество фтора, оставшееся в продукционной кислоте:

$$700,7 \cdot 0,004 = 2,80 \text{ кг}$$

Это составляет  $(2,80 \cdot 100) / 30 = 9,3\%$  от общего количества, поступившего с апатитовым концентратом при содержании в нем 3% фтора.

Количество фтора, пошедшее на образование кремнефтористоводородной кислоты:

$$(1182,5 \cdot 0,02 - 2,80) \cdot 0,95 = 19,81 \text{ кг}$$

Образовалось 10%-ной H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:

$$\frac{19,81 \cdot 144}{6 \cdot 19 \cdot 0,1} = 250,2 \text{ кг}$$

Выполним расчет на часовую производительность.

Количество фтора, перешедшего в продукционную кремнефтористоводородную кислоту:

$$19,81 \frac{36 \cdot 500}{1000} = 723,1 \text{ кг/ч}$$

Остается фтора после абсорбции в парогазовой фазе, направляемой на санитарную очистку:

$$\frac{723,1 \cdot 5}{95} = 38,0 \text{ кг/ч или}$$

$$\frac{36 \cdot 500}{1000} (1182,5 \cdot 0,02 - 2,80) \cdot 0,05 = 38,0 \text{ кг/ч}$$

**Пример VI.20.** Составить материальный баланс фтора при производстве экстракционной кислоты (32%  $P_2O_5$ ) и ее упаривания до концентрации 54%  $P_2O_5$ , используя данные, приведенные в предыдущих примерах.

*Решение.* Приход фтора в систему определяется содержанием его в апатитовом концентрате, а расход — содержанием его в получаемой кремнефтористоводородной кислоте, продукционной упаренной фосфорной кислоте, отмытом фосфогипсе и в газах, отходящих со станции санитарной очистки. Циркулирующие фторсодержащие потоки могут и не учитываться при составлении общего баланса, но знание их важно для расчета соответствующих аппаратов, а также для контроля и обеспечения оптимальных режимных параметров работы всей системы.

В этом случае необходимо учесть в материальном балансе также циркулирующий в системе фтор, возвращаемый в виде некоторых фторсодержащих потоков, например конденсатов из барометрических конденсаторов и др.

*Решение.* Как видно из примера VI.17, в вакуум-испарителе выделяется 0,96 кг фтора (в расчете на 1000 кг апатитового концентрата). Из них 0,91 кг (95%) поглощается в промывной башне, установленной после вакуум-испарителя, а 0,03 кг (3%) улавливается в барометрическом конденсаторе. Остальные 0,02 кг поступают на санитарную очистку. Из газов, выделившихся при фильтровании пульпы и промывке фосфогипса, 0,08 кг фтора поглощается в барометрическом конденсаторе и 0,04 кг его поступает в абсорбер санитарной очистки. Газы, отсасываемые из экстрактора, вакуум-сборников и др., содержащие 0,26 кг фтора в разбавленном виде, направляются непосредственно в абсорбер санитарной очистки.

В зависимости от концентрации растворов, образующихся при поглощении фтористых соединений, они могут быть возвращены в различные точки системы. В простейшем случае их целесообразно направить в экстрактор непосредственно или после смешения с концентрированной серной кислотой.

Фтористые соединения, выделяющиеся при упаривании экстракционной кислоты от концентрации 32% до 54%  $P_2O_5$ , поглощаются циркулирующим раствором кремнефтористоводородной кислоты с образованием продукта, содержащего 10%  $H_2SiF_6$ .

При упаривании кислоты выделяется фтора

$$23,65 - 2,80 = 20,85 \text{ кг}$$

где 23,65 и 2,80 — содержание фтора в кислоте до и после упаривания, кг (см. пример VI.19).

Из этого количества в абсорбере поглощается 95%, т. е. 19,81 кг; улавливается в поверхностном конденсаторе и возвращается на экстракцию 4,8% (1,00 кг). Остальное количество фтора  $20,85 - 20,81 = 0,04$  кг направляется в абсорбер санитар-



ной очистки и возвращается в экстрактор. Оно также может быть возвращено в абсорбер кремнефтористоводородной кислоты в виде разбавленного раствора одновременно для восполнения расхода воды с кремнефтористоводородной кислотой. В этом случае увеличивается выход фтора в виде  $H_2SiF_6$ .

Материальный баланс фтора в процессе упаривания фосфорной кислоты без учета возврата циркулирующих потоков определяется следующим образом:

Приход		кг	Расход		кг
с экстракционной кислотой (32% $P_2O_5$ )	.....	23,65	с упаренной кислотой (54% $P_2O_5$ )	.....	2,80
			с 10%-ной $H_2SiF_6$	.....	19,81
			с отходящими газами (направляемыми в поверхностный конденсатор и на санитарную очистку)	.....	1,04
<hr/>			<hr/>		
Всего		23,65	Всего		23,65

С учетом возврата циркулирующих потоков, в разбавленную фосфорную кислоту концентрации 32%  $P_2O_5$  перейдет всего фтора \*

$$23,65 + 2,37 = 26,02 \text{ кг}$$

где 2,37 — количество фтора, поступающего в систему с возвратными потоками (см. Схему 2).

Соответственно, при упарке выделится фтора

$$20,85 + 2,37 = 23,22 \text{ кг}$$

и перейдет в кремнефтористоводородную кислоту:

$$19,81 + 2,37 = 22,18 \text{ кг}$$

Таким образом, фтор, поступающий с апатитовым концентратом, распределяется в процессе получения упаренной кислоты следующим образом, кг:

с фосфогипсом 5,01

с фосфорной кислотой концентрации 54%  $P_2O_5$  2,80

на образование кремнефтористоводородной кислоты концентрации 10%  $H_2SiF_6$  22,18

с выхлопными газами 0,01

Всего фтора 30,00 кг

\* Принимаем для упрощения, что все количество возвращаемого (циркулирующего) фтора переходит в разбавленную фосфорную кислоту и в конечном виде — в кремнефтористоводородную кислоту.

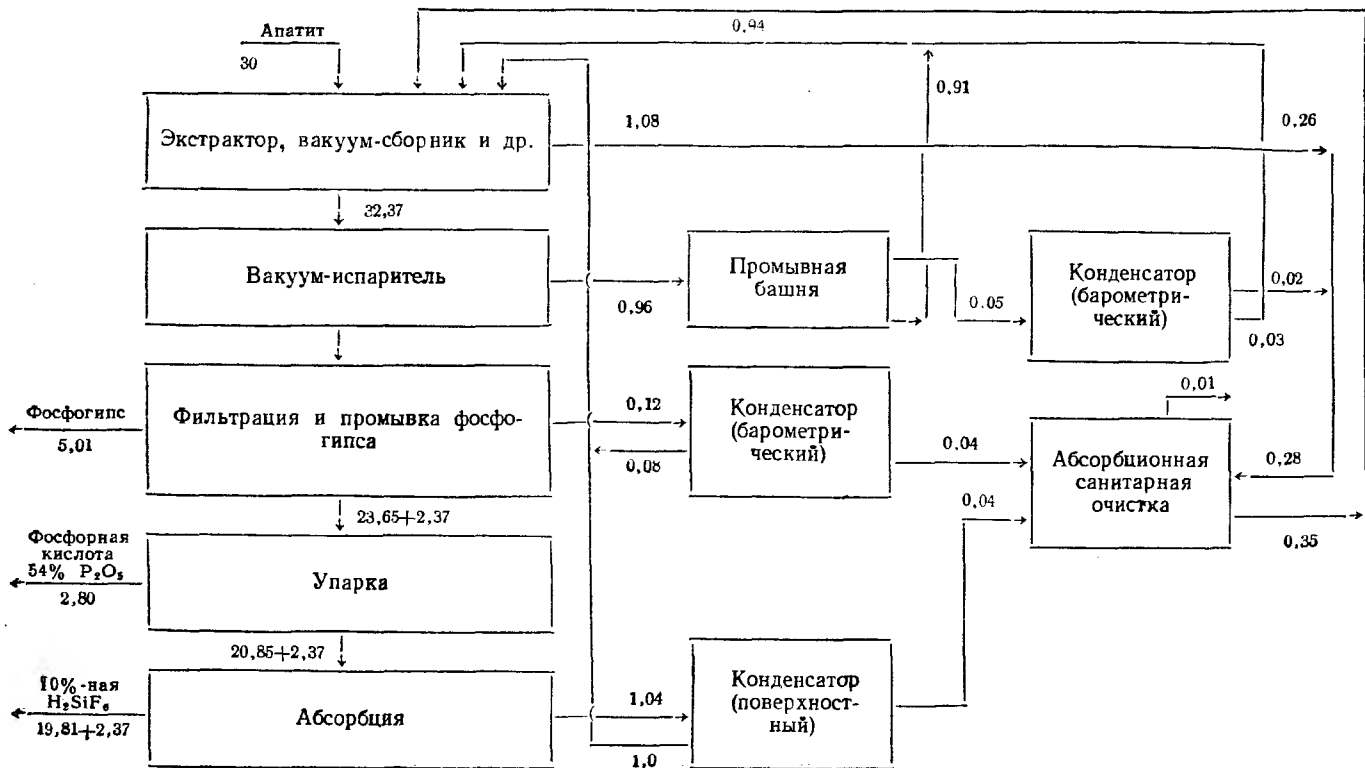


Схема 2. Распределение фтора по отдельным стадиям его выделения и улавливания в производстве экстракционной фосфорной кислоты концентрации 54% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Общий материальный баланс фтора в процессе получения упаренной экстракционной фосфорной кислоты, в расчете на 1000 кг апатитового концентрата (см. Схему 2):

Приход	кг	Расход	кг
с апатитовым концентратом . . . . .	30,00	с фосфогипсом . . . . .	5,01
с раствором из абсорбера санитарной очистки . . . . .	0,35	с производственной фосфорной кислотой . . . . .	2,80
с раствором после поглощения фтора из газов вакуум-испарителя . . . . .	0,94	с производственной кремнефтористоводородной кислотой . . . . .	22,18
с раствором после поглощения фтора из газов фильтрации пульпы и промывки фосфогипса . . . . .	0,08	с газами из экстрактора, вакуум-сборников и др. . . . .	0,26
с раствором после поглощения фтора, выделяющегося при упаривании кислоты . . . . .	1,00	с газами из вакуум-испарителя . . . . .	0,96
		с газами из вакуум-фильтра . . . . .	0,12
		с газами после образования кремнефтористоводородной кислоты (за вычетом потерь после санитарной очистки) . . . . .	1,0
		потери с газами после санитарной очистки . . . . .	0,01
<b>Всего . . . . .</b>	<b>32,37</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>32,37</b>

Баланс фтористых газов на стадии промывки и абсорбции:

Приход	кг	Расход	кг
с газами из экстракторов, вакуум-сборников и др. . . . .	0,26	с раствором после санитарной очистки . . . . .	0,35
с газами из вакуум-испарителя . . . . .	0,96	с раствором после улавливания газов из вакуум-испарителя . . . . .	0,94
с газами из вакуум-фильтра . . . . .	0,12	с раствором после улавливания газов из вакуум-фильтра . . . . .	0,08
с газами после образования $H_2SiF_6$ . . . . .	1,04	с раствором после улавливания газов со стадии образования $H_2SiF_6$ . . . . .	1,00
		потери с газами после санитарной очистки . . . . .	0,01
<b>Всего . . . . .</b>	<b>2,38</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>2,38</b>

**Пример VI.21.** Рассчитать узел абсорбции фтористых газов, выделяющихся при производстве экстракционной кислоты (48%  $P_2O_5$ ) полугидратным методом по схеме с предварительным смешением концентрированной серной кислоты (92,5%  $H_2SO_4$ ) с оборотной кислотой — вторым фильтратом и частью производственной кислоты.

Производительность цеха 30 т/ч апатитового концентрата. На 1000 кг апатитового концентрата выделяется в смесителе 18,6 кг фтора; 20,7 кг водяных паров и просасывается 46 кг воздуха; при экстракции — 1,55 кг фтора; 257,5 кг водяных паров и просасывается 995,3 кг воздуха.

Газы, выделяющиеся в смесителе, поступают для поглощения фтористых соединений в абсорбер барботажного типа с провальными решетками. Степень абсорбции фтористых соединений в аб-

сорбере составляет 99,2%. Газы, выходящие из барботажного абсорбера, вместе с газами, отходящими от экстрактора, промываются в трех последовательно соединенных абсорбционных камерах.

*Решение.* Общее часовое количество газов, поступающих на абсорбцию, из смесителя:

$$(18,6 + 20,7 + 46) \cdot \frac{30\,000}{1000} = 558 + 621 + 1380 = 2559 \text{ кг/ч}$$

$$\left( \frac{558}{114} + \frac{621}{18} + \frac{1380}{29} \right) \cdot 22,4 \approx 1950 \text{ м}^3/\text{ч (н. у.)}$$

Здесь знаменатели дробей в скобках — молекулярные массы:  $6F$  (в молекуле  $H_2SiF_6$ ),  $H_2O$  и воздуха.

Концентрация фтора в газе перед абсорбцией:  
 $(558 \cdot 1000)/1950 = 286 \text{ г/м}^3 \text{ (н. у.)}$ .

Свободное сечение барботажного абсорбера при линейной скорости газа  $W = 1,7 \text{ м/с}$

$$S = \frac{1950 \cdot 363}{3600 \cdot 1,7 \cdot 273} = 0,42 \text{ м}^2$$

где 363 — температура газов над пульпой в смесителе, К.

Количество образующейся  $H_2SiF_6$  с учетом степени поглощения фтора, равной 99,2%:

$$\frac{558 \cdot 145 \cdot 0,992}{114} = 699 \text{ кг/ч}$$

Для образования продукта, содержащего 12%  $H_2SiF_6$ , требуется воды:  $(699 \cdot 88)/12 = 5126 \text{ кг/ч}$ .

Фтора в газах, отходящих из абсорбера:

$$\text{концентрация } 286 (1 - 0,992) = 2,29 \text{ г/м}^3 \text{ (н. у.)}$$

$$\text{количество } 558 (1 - 0,992) = 4,46 \text{ кг/ч}$$

Количество испаряющейся воды в абсорбере

$$(0,45 - 0,33) (2559 - 621) = 232 \text{ кг/ч}$$

где 0,45 и 0,33 — влагосодержание газов, уходящих из абсорбера, и поступающего воздуха, кг/кг сух. газа.

Количество воды, которое необходимо подать в абсорбер:  
 $5126 + 232 = 5358 \text{ кг/ч}$ .

При плотности орошения  $40 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  необходимое количество орошения (циркулирующего потока) составит

$$40 \cdot 0,42 = 16,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

где  $0,42 \text{ м}^2$  — свободное сечение абсорбера (см. выше).

Часовое количество фтора, выделившегося при экстракции:  
 $1,55 \cdot 30 = 46,5 \text{ кг/ч}$ .

Общее количество фтора в газах, поступающих в абсорбционные камеры:  $46,5 + 4,46 = 50,96$  кг/ч.

Количество газов, отсасываемых из экстрактора:

$$(1,55 + 257,5 + 995,3) 30 = 46,5 + 7725 + 29\,869 = 37\,630,5 \text{ кг/ч}$$

$$\left( \frac{46,5}{114} + \frac{7725}{18} + \frac{29\,859}{29} \right) 22,4 = 32\,686 \text{ м}^3/\text{ч (н. у.)}$$

Концентрация фтора в газах на входе в камеры

$$\frac{50,96 \cdot 1000}{32\,686 + 1841} = 1,48 \text{ г/м}^3 \text{ (н. у.)}$$

где  $1841 = 1950 - \left( \frac{558 - 4,46}{114} \right) 22,4$  — объем газов после барботажного абсорбера.

Общий объем газов, поступающих в абсорбционные камеры;

$$32\,686 + 1841 = 34\,527 \text{ м (н. у.)}$$

При установке трех механических абсорбционных камер с общим объемом  $100 \text{ м}^3$  (первая и вторая по  $31 \text{ м}^3$  и третья  $38 \text{ м}^3$ ) число единиц переноса ( $N$ ) при коэффициенте массопередачи  $K = 1300 \text{ ч}^{-1}$  равно:

$$N = \frac{Kv_{\text{ан}}}{V_{\text{газ}}} = \frac{1300 \cdot 100}{34\,527} = 3,765$$

Степень извлечения фтористых газов ( $\varphi$ ) в механическом абсорбере вычисляют по уравнению:

$$\lg(1 - \varphi) = -\frac{N}{2,3}; \quad 1 - \varphi = \frac{1}{43,4}; \quad \varphi = 0,977$$

Концентрация фтора после механических абсорберов:

$$1,48(1 - 0,977) = 0,034 \text{ г/м}^3 \text{ (н. у.)}$$

Общее количество фтора, выбрасываемого в атмосферу:

$$(39\,527 \cdot 0,034)/1000 = 1,344 \text{ кг/ч}$$

**Пример VI.22.** Разложение апатитового концентрата с образованием монокальцийфосфата в производстве фосфорной кислоты полугидратным методом проводят в две стадии. Вначале апатит разлагают на 70% оборотной (32%-ной по  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) кислотой в предэкстракторе-смесителе, а затем доразлагают его в экстракторе фосфорнокислотной пульпой полугидрата сульфата кальция, поступающей из вакуум-испарителя.

Определить количество испаряющейся воды в предэкстракторе-смесителе и количество просасываемого воздуха, если расход апатитового концентрата, содержащего 3,1% F, составляет  $30\,000 \text{ кг/ч}$ ; норма  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на разложение апатита в первой стадии 1,6 по отношению к стехиометрическому в расчете на образо-

вание монокальцийфосфата; степень выделения фтора — 60%; плотность пульпы в смесителе 1750 — 1900 кг/м<sup>3</sup>; температуры поступающих апатитового концентрата 15 °С и оборотной кислоты 95 °С; температура пульпы в смесителе 115°.

*Решение.* Количество испаряющейся воды и просасываемого воздуха определяют из уравнения теплового баланса:

$$Q_{\text{ап}} + Q_{\text{ф}_1} + Q_{\text{р}} = Q_{\text{пэ}} + Q_{\text{исп. F}} + Q_{\text{исп. H}_2\text{O}} + Q_{\text{возд}} + Q_{\text{пот}}$$

$Q_{\text{ап}}$ ,  $Q_{\text{ф}_1}$  и  $Q_{\text{р}}$  — теплоты, вносимые апатитовым концентратом, оборотной кислотой (первым фильтратом) и за счет теплового эффекта реакции;

$Q_{\text{пэ}}$ ,  $Q_{\text{исп. F}}$ ,  $Q_{\text{исп. H}_2\text{O}}$ ,  $Q_{\text{возд}}$  и  $Q_{\text{пот}}$  — теплоты, уносимые из предэкстрактора с пульпой монокальцийфосфата, при выделении (испарении) фтористых соединений, испарении воды, просасывании воздуха, а также теплотопери.

Слагаемые  $Q_{\text{ап}}$ ,  $Q_{\text{ф}_1}$  и  $Q_{\text{р}}$  вычисляют на основании известных данных. В расчете на 1000 кг апатитового концентрата они равны, в кДж:

$$Q_{\text{ап}} = 11\,723; \quad Q_{\text{ф}_1} = 695\,000; \quad Q_{\text{р}} = 312\,754$$

$$Q_{\text{прих}} = 1\,019\,487$$

Из статей расхода теплоты в явном виде может быть вычислена теплота, уносимая с выделяющимися фтористыми соединениями. Остальные теплоты связаны с определяемым количеством испаряемой воды и поэтому вначале выражаются в неявном виде.

Находим составляющие.

$$Q_{\text{пэ}} = (1000 + 3060 - 18,6 - x) \cdot 2,01 \cdot 115 = 934\,170 - 231,15x$$

где 3060 — количество поступающей фосфорной кислоты, кг;

18,6 — количество выделившегося фтора, кг;

$x$  — количество испарившейся воды, кг;

2,01 — теплоемкость пульпы, кДж/(кг·К);

115 — температура пульпы, °С.

$$Q_{\text{исп. F}} = G_{\text{HF}} \lambda_{\text{HF}} + G_{\text{SiF}_4} \lambda_{\text{SiF}_4}$$

где  $G_{\text{HF}}$  и  $G_{\text{SiF}_4}$  — количества фтора, выделившегося в виде HF и SiF<sub>4</sub>;

$\lambda_{\text{HF}}$  и  $\lambda_{\text{SiF}_4}$  — теплоты испарения указанных соединений.

Принимая, что на 1 моль SiF<sub>4</sub> (четыре атома фтора) выделяется 2 моля HF (два атома фтора), определяем количество фтора в газах, кг:

$$\text{в виде SiF}_4 \quad (18,6 \cdot 4) / 6 = 12,4$$

$$\text{в виде HF} \quad 18,6 - 12,4 = 6,2$$

и

$$G_{\text{SiF}_4} = \frac{12,4 \cdot 104}{4 \cdot 19} = 17; \quad G_{\text{HF}} = \frac{6,2 \cdot 40}{2 \cdot 19} = 6,53$$

По опытным данным:  $\lambda_{HF} = 284,7$ ;  $\lambda_{SiF_4} = 401,9$  кДж/кг.  
Окончательно:

$$Q_{\text{исп. F}} = 6,53 \cdot 284,7 + 17 \cdot 401,9 = 8691 \text{ кДж}$$

Количество теплоты, уносимой испаряющейся водой

$$Q_{\text{исп. H}_2\text{O}} = x \lambda_{\text{H}_2\text{O}} = x \cdot 2366 \text{ кДж}$$

где 2366 — теплота испарения воды, кДж/кг.

На нагревание воздуха расходуется:

$$Q_{\text{возд}} = G_{\text{возд}} C_{\text{возд}} (t_k - t_n)$$

В этом уравнении известны:  $t_n$  — начальная температура воздуха, равная  $15^\circ\text{C}$ , и  $C_{\text{возд}}$  — теплоемкость воздуха, принимаем равной  $1,004$  кДж/(кг·К).

Для определения  $t_k$  — конечной температуры воздуха — воспользуемся уравнением:

$$\lg P = A - B/T$$

Для двух значений температур  $t_1 = 95^\circ$  и  $t_2 = 80^\circ\text{C}$  значения давления паров воды над данной системой  $P_1 = 49,38 \cdot 10^3$  Па и  $P_2 = 27,42 \cdot 10^3$  Па. Решая систему уравнений

$$\lg 49,38 \cdot 10^3 = A - B/368; \quad \lg 27,42 \cdot 10^3 = A - B/353$$

находим:  $A = 10,70$  и  $B = 2210,97$ .

Давление паров воды над реакционной массой при  $115^\circ\text{C}$

$$\lg P = 10,70 - (2210,97)/338 = 5,0016$$

$$P = 100,66 \cdot 10^3 \text{ Па (755 мм рт. ст.)}$$

При степени насыщения воздуха водяными парами, равной  $80\%$ , их давление при  $115^\circ\text{C}$  равно:

$$100,66 \cdot 10^3 \cdot 0,8 = 80,53 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

Это соответствует конечной температуре воздуха  $t_k = 93^\circ\text{C}$ .

Количество воздуха  $G_{\text{возд}}$  определяют в зависимости от количества испарившейся воды  $x$  и увеличения влагосодержания воздуха по формуле:

$$G_{\text{возд}} = \frac{x}{x_k - x_n} = \frac{x}{0,495 - 0,011} = \frac{x}{0,484}$$

Здесь  $0,495$  и  $0,011$  — конечное и начальное влагосодержание воздуха при  $93$  и  $15^\circ\text{C}$ , кг/кг.

Отсюда:

$$Q_{\text{возд}} = \frac{x}{0,484} \cdot 1,004 (93 - 15) = 161,8 x$$

Теплопотери в окружающую среду можно принять равными  $4\%$  от суммы: теплоты, вносимой апатитовым концентратом, и теп-

лоты, выделяющейся при его разложении (аналогично нормам, принимаемым для дигидратного процесса):

$$Q_{\text{пот}} = (11\,723 + 312\,754) \cdot 0,04 = 12\,979 \text{ кДж}$$

Общий расход теплоты определяется выражением:

$$Q_{\text{расх}} = 934\,170 - 231,15x + 8691 + 2366x + 161,8x + \\ + 12\,979 = 955\,840 + 2296,65x$$

Из равенства  $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$  находим количество испаряющейся воды:

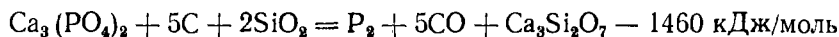
$$x = 63\,647/2296,65 = 27,7 \text{ кг}$$

Количество просасываемого воздуха на 1000 кг апатитового концентрата:

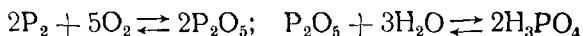
$$G_{\text{возд}} = 27,7/0,484 = 57,23 \text{ кг или } (57,23/29) \cdot 22,4 = 44,20 \text{ м}^3$$

## § 2. ТЕРМИЧЕСКАЯ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Исходный продукт для производства фосфорной кислоты термическим способом — элементарный фосфор. Его получают в электрических печах возгонкой из фосфатов в присутствии углерода и кремнезема:



Полученный фосфор окисляют до фосфорного ангидрида, а затем последний гидратируют водой; в результате образуется ортофосфорная кислота:



Последовательность проведения обеих стадий — электротермической возгонки фосфора и его дальнейшей переработки — определяет и два способа получения фосфорной кислоты: одноступенчатый (в настоящее время почти неиспользуемый) и двухступенчатый.

По двухступенчатому способу газообразные продукты, отходящие из электрической печи, охлаждают для конденсации фосфора. Сконденсированный фосфор перерабатывают сжиганием и гидратацией в фосфорную кислоту или перевозят в цистернах и перерабатывают в кислоту на месте ее потребления.

Этим способом получают более чистую кислоту. Кроме того, при необходимости в качестве продукта можно получать также желтый фосфор и утилизировать окись углерода.

По ГОСТ 10678—63 термическая фосфорная кислота (техническая I и II сортов) должна содержать не менее 73%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и незначительные количества примесей (хлоридов, тяжелых металлов, фтора и др.).



На рис. VI.1 представлена схема производства фосфорной кислоты из жидкого фосфора. Последний сжигают в камере (башне) сжигания 4, орошаемой оборотной фосфорной кислотой. Из-за охлаждения газов циркулирующей фосфорной кислотой температура их на выходе из башни составляет  $\sim 145\text{--}160^\circ\text{C}$ . При этом часть образующегося фосфорного ангидрида поглощается кислотой, подаваемой из башни гидратации 5. Из башни сжигания отводится производственная кислота. Оставшаяся масса газов из камеры (башни) сжигания поступает в башню гидратации, где улав-

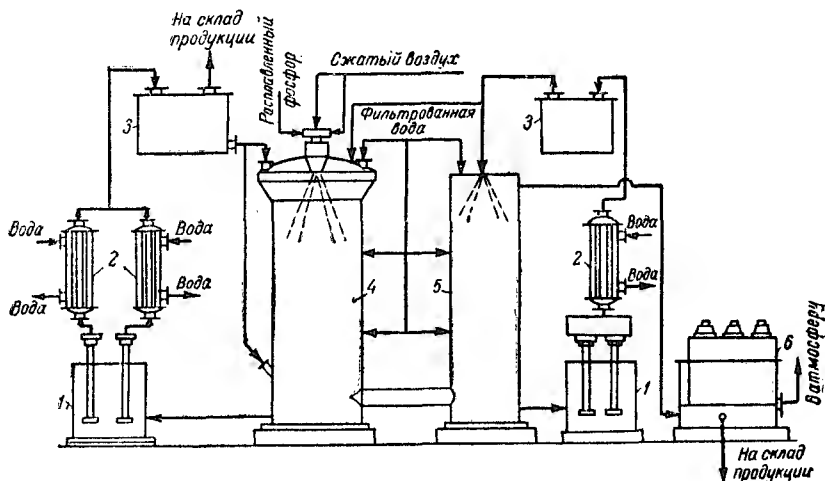


Рис. VI.1. Схема производства фосфорной кислоты термическим способом. 1 — погружной насос; 2 — холодильник; 3 — бачок-расходомер; 4 — башня сжигания; 5 — башня гидратации; 6 — электрофильтр.

ливается остальная часть фосфорного ангидрида с образованием фосфорной кислоты. Башня гидратации орошается оборотной разбавленной фосфорной кислотой. Непрореагировавшие газы из башни гидратации с температурой  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  поступают в электрофильтры 6 для окончательной их очистки перед выбросом в атмосферу.

Расход воздуха  $V_{\text{возд}}$  (в  $\text{м}^3$ ) и  $G$  (в кг), необходимого для сжигания  $A$  кг фосфора, вычисляют по формулам:

$$V_{\text{возд}} = \frac{A \cdot 5 \cdot 22,4a \cdot 100\alpha}{4 \cdot 31 \cdot 100 \cdot 21} = \frac{A \cdot 5 \cdot 22,4a\alpha}{4 \cdot 31 \cdot 21} = 4,301 \cdot 10^{-2} Aa\alpha \quad (\text{VI.14})$$

$$G = V_{\text{возд}} \cdot 1,29 = \frac{A \cdot 5 \cdot 22,4a \cdot 1,29\alpha}{4 \cdot 31 \cdot 21} = 5,55 \cdot 10^{-2} Aa\alpha$$

Здесь 31 — атомная масса фосфора;  
 $a$  — содержание элементарного фосфора в техническом желтом (жидком) фосфоре, %;

21 — содержание кислорода в воздухе, % (об.);

$\alpha$  — коэффициент избытка воздуха относительно стехиометрического количества; обычно 1,9—2,1;

1,29 — плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>.

Количество образующейся кислоты:

100%-ной  $H_3PO_4$  —

$$G_k = \frac{Aa \cdot 98}{100 \cdot 31} = 3,16 \cdot 10^{-2} Aa$$

с концентрацией  $b$  %  $H_3PO_4$  —

$$G'_k = \frac{G_k \cdot 100}{b} = \frac{Aa \cdot 98}{b \cdot 31} = 3,16 \frac{Aa}{b}$$

с концентрацией  $c$  %  $P_2O_5$  —

$$G''_k = \frac{G_k \cdot 71 \cdot 100}{c \cdot 98} = \frac{Aa \cdot 71}{c \cdot 31} = 2,29 \frac{Aa}{c}$$

Если в башне сжигания образуется  $g_1$  кг, в башне гидратации  $g_2$  кг, а в электрофилт্রে  $g_3$  кг 100%-ной  $H_3PO_4$ , то:

$$g_1 + g_2 + g_3 = G_k$$

При этом

$$g_1 = 0,01m_1G_k; \quad g_2 = 0,01m_2G_k \quad \text{и} \quad g_3 = 0,01m_3G_k$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_3$  — степени улавливания фосфорного ангидрида в башнях сжигания и гидратации и в электрофилт্রে, %.

Количество образующегося фосфорного ангидрида  $V_a$  (в м<sup>3</sup>) и  $G_a$  (в кг) вычисляют по формулам:

$$V_a = \frac{Aa}{100} \frac{22,4 \cdot 142}{2 \cdot 31 \cdot 2 \cdot 142} = \frac{Aa \cdot 22,4}{4 \cdot 31} = 0,1806 Aa$$

$$G_a = \frac{Aa}{100} \frac{142}{2 \cdot 31} = 2,29 \cdot 10^{-2} Aa$$

Здесь принята во внимание ассоциация  $P_2O_5$  в  $P_4O_{10}$ , поэтому объем 22,4 м<sup>3</sup>/кмоль принят для ассоциированной молекулы  $P_4O_{10}$ .

Приводим формулы для расчета количеств воды  $G_{\text{вод}}$ , кг: необходимой для образования кислоты (гидратации фосфорного ангидрида) —

$$G_{\text{вод}} = G_k \frac{3 \cdot 18}{2 \cdot 98} = \frac{Aa}{100} \frac{3 \cdot 18}{2 \cdot 31} = 8,71 \cdot 10^{-3} Aa \quad (\text{VI.15})$$

необходимой для разбавления моногидрата фосфорной кислоты до концентрации  $b$  %  $H_3PO_4$  —

$$G'_{\text{вод}} = G'_k - G_k = \frac{Aa \cdot 98}{31} \left( \frac{1}{b} - \frac{1}{100} \right) = 3,161Aa \left( \frac{1}{b} - \frac{1}{100} \right) \quad (\text{VI.16})$$

общее количество —

$$\begin{aligned} G_{\text{вод}} + G'_{\text{вод}} &= \frac{Aa}{31} \left( \frac{98}{b} - \frac{98}{100} + \frac{3 \cdot 18}{2 \cdot 100} \right) = \\ &= \frac{Aa}{31} \left( \frac{98}{b} - \frac{71}{100} \right) = Aa \left( \frac{3,16}{b} - 2,29 \cdot 10^{-2} \right) \end{aligned}$$

Температуру горения фосфора  $t_r$  можно определить по формуле:

$$t_r = \frac{Q_p + \alpha_{\text{возд}} C_{\text{возд}} t'_{\text{возд}} V_{\text{возд}} + C_p t_p}{V_r C_r} \quad (\text{VI.17})$$

где  $Q_p$  — теплотворная способность жидкого фосфора, равная 23 635 кДж/кг;

$\alpha$  — коэффициент избытка воздуха;

$V_{\text{возд}}$  — теоретический расход воздуха,  $\text{м}^3/\text{кг}$  фосфора;

$C_{\text{возд}}$  — удельная теплоемкость воздуха,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ ;

$t'_{\text{возд}}$  — температура воздуха, поступающего на горение,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$C_p$  — удельная теплоемкость фосфора 0,754  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;

$t_p$  — температура фосфора, поступающего на горение;

$V_r$  — объем образующихся газов,  $\text{м}^3$ ;

$C_r$  — теплоемкость образующихся газов,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ .

**Пример VI.23.** Определить теоретический расход воздуха (при  $\alpha = 1$ ), необходимого для сжигания 1000 кг жидкого фосфора, содержащего 0,5% примесей. Содержанием влаги в воздухе можно пренебречь.

*Решение.* Воспользуемся формулой (VI.14):

$$V_{\text{возд}} = \frac{1000 \cdot 5 \cdot 22,4 \cdot 99,5 \cdot 1}{4 \cdot 31 \cdot 21} \approx 4280 \text{ м}^3$$

В том числе, кг:

кислорода  $4280 \cdot 0,21 = 899 \text{ м}^3$  или  $(899 \cdot 32)/22,4 = 1284$

азота  $4280 - 899 = 3381 \text{ м}^3$  или  $(3381 \cdot 28)/22,4 = 4226$

**Пример VI.24.** Вычислить часовое количество воды, необходимое для образования и разбавления фосфорной кислоты в башне сжигания, если количество сжигаемого жидкого фосфора составляет 2500 кг/ч, содержание в фосфоре примесей 0,5%, а в башне сжигания улавливается 50% от общего количества фосфорного ангидрида и концентрация получаемой кислоты 75%  $H_3PO_4$ .

*Решение.* По формуле (VI.15) с учетом улавливания 50%  $P_2O_5$ :

$$G_{\text{вод}} = \frac{2500 \cdot 0,995 \cdot 3 \cdot 18 \cdot 0,5}{2 \cdot 31} = 8,71 \cdot 10^{-3} \cdot 2500 \cdot 99,5 \cdot 0,5 = 1083 \text{ кг/ч}$$

Расход воды на разбавление кислоты до 75% находим по формуле (VI.16):

$$G'_{\text{вод}} = \frac{2500 \cdot 99,5 \cdot 98 \cdot 0,5}{31} \left( \frac{1}{75} - \frac{1}{100} \right) = 3,16 \cdot 2500 \cdot 0,5 \times \\ \times 99,5 \left( \frac{1}{75} - \frac{1}{100} \right) = 1310 \text{ кг/ч}$$

Общий расход воды, потребной для гидратации фосфорного ангидрида и разбавления фосфорной кислоты, равен:

$$1083 + 1310 = 2393 \approx 2400 \text{ кг/ч}$$

**Пример VI.25.** Определить количество водяных паров, уносимых с газом из камеры сжигания фосфора, и состав отходящего газа, если расход воздуха на сжигание 1 т фосфора составляет по практическим данным 8055 м<sup>3</sup> (при н. у.), а содержание водяных паров в отходящем газе равно 0,18 кг/кг (в расчете на 1 кг сухих компонентов отходящего газа за вычетом P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Для сжигания применяется предварительно осушенный воздух.

Расчет ведем на 1000 кг фосфора, содержащего 0,5% примесей.

*Решение.* С воздухом поступает, кг:

азота —

$$0,79 \cdot 8055 = 6363,5 \text{ м}^3 \text{ или } (6363,5 \cdot 28)/22,4 = 7954,3$$

кислорода —

$$0,21 \cdot 8055 = 1691,5 \text{ м}^3 \text{ или } (16,91,5 \cdot 32)/22,4 = 2416,5$$

На сжигание фосфора расходуется кислорода:

$$\frac{1000 \cdot 0,995 \cdot 32 \cdot 5}{4 \cdot 31} = 1284 \text{ кг или } \frac{1284 \cdot 22,4}{32} = 898,8 \text{ м}^3 \text{ (н. у.)}$$

Следовательно, количество отходящего воздуха (сухих газов) после сжигания фосфора (без учета фосфорного ангидрида) равно: 7954,3 + 2416,5 — 1284 = 9086,8 кг или 8055 — 898,8 = 7156,2 м<sup>3</sup>

В нем находится кислорода:

$$2416,5 - 1284 = 1132,5 \text{ кг или } (1132,5 \cdot 22,4)/32 = 792,8 \text{ м}^3$$

Количество уносимых с газами водяных паров составит:

$$0,18 \cdot 9086,8 = 1635,6 \text{ кг или } (1635,6 \cdot 22,4)/18 = 2035,4 \text{ м}^3$$

Ниже приведены количество и состав влажных газов, отходящих из башни для сжигания фосфора.

	кг	м <sup>3</sup>	% (об.)
O <sub>2</sub> . . . . .	1 132,5	792,8	8,62
N <sub>2</sub> . . . . .	7 954,3	6 363,5	69,23
H <sub>2</sub> O . . . . .	1 635,6	2 035,4	22,15
<b>Всего . . . . .</b>	<b>10 722,4</b>	<b>9 191,7</b>	<b>100,0</b>

**Пример VI.26.** Составить материальный баланс производства фосфорной кислоты в расчете на 1000 кг сжигаемого фосфора при следующих исходных данных:

фосфор, поступающий на сжигание, содержит 0,5% примесей;  
 степень поглощения фосфорного ангидрида в башне сжигания 50%, в башне гидратации 44,5%, и в электрофилт্রে 5,5% от общего его количества;

концентрация образующейся фосфорной кислоты в башне сжигания 75%, в башне гидратации 65% и в электрофилт্রে

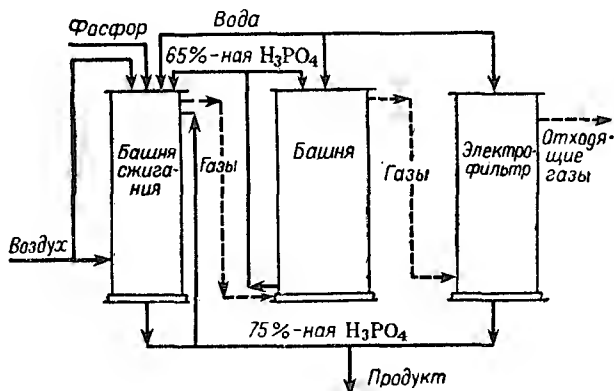


Рис. VI.2. Схема материальных потоков производства фосфорной кислоты.

75%  $H_3PO_4$ ; выпускаемая производственная кислота содержит 75%  $H_3PO_4$ ;

расход воздуха на сжигание 1000 кг фосфора, по практическим данным (см. выше), составляет 10 370,8 кг (8055 м<sup>3</sup> при н. у.). Содержанием влаги в поступающем воздухе можно пренебречь; влагосодержание газов, выходящих из башни сжигания 0,18; из башни охлаждения (гидратации) 0,116 и на выходе из электрофилтра 0,11 кг/кг (в расчете на 1 кг сухих компонентов в отходящем газе за вычетом  $P_2O_5$ ).

Некоторое округление в расчетах может привести к незначительным расхождениям с предыдущими результатами, что несущественно.

Схема материальных потоков для всей системы показана на рис. VI.2.

*Решение.*

**П р и х о д**

Количество фосфора, поступающего на сжигание, составляет 1000 кг (в соответствии с принятым основанием расчета).

Количество воздуха, подаваемого в башню сжигания, равно 10 370,8 кг, в том числе: кислорода 2416,5 и азота 7954,3 кг (стр. 299).

Количество воды, необходимой для образования и разбавления фосфорной кислоты, а также уносимой с отходящими газами, вычисляем при определении количества образующейся кислоты и отходящих газов.

### Р а с х о д

Количество образующейся  $H_3PO_4$ , кг:

$$100\% \text{-ной} \quad \frac{1000 \cdot 0,995 \cdot 98}{31} = 3145,5$$

$$75\% \text{-ной} \quad 3145,5/0,75 = 4194$$

При этом на отдельных стадиях технологического процесса образуется фосфорной кислоты, кг:

в камере сжигания 50% от общего количества кислоты —

$$3145,5 \cdot 0,5 = 1572,75 \text{ кг (100\% } H_3PO_4)$$

$$1572,75/0,75 = 2097 \text{ (75\% } H_3PO_4)$$

в камере охлаждения (гидратации) 44,5% от общего количества —

$$3145,5 \cdot 0,445 = 1399,7 \text{ кг (100\% } H_3PO_4)$$

$$1399,7/0,65 = 2153,4 \text{ (65\% } H_3PO_4)$$

в электрофильтре 5,5% от общего количества —

$$3145,5 \cdot 0,055 = 173 \text{ кг;}$$

$$\text{или } 3145,5 - 1572,75 - 1399,7 = 173 \text{ (100\% } H_3PO_4)$$

$$173/0,75 = 230,6 \text{ (75\% } H_2PO_4)$$

Находим количество отходящих газов из системы и на отдельных стадиях технологического процесса.

При сжигании 1 т фосфора расходуется кислорода (стр. 298)

$$\frac{1000 \cdot 99,5 \cdot 32 \cdot 5}{100 \cdot 31 \cdot 4} = 1284 \text{ кг или } 899 \text{ м}^3$$

Следовательно, из поступивших 10 370,8 кг воздуха уходит из башни сжигания и затем из башни гидратации и электрофильтра:

$$10370,8 - 1284 = 9086,8 \text{ кг}$$

В нем содержится (стр. 299), кг:

$$\begin{array}{l} N_2 \dots\dots\dots 7954,3 \\ O_2 \dots\dots\dots 2416,5 - 1284 = 1132,5 \end{array}$$

С ним уносится водяных паров (в кг) в соответствии с их влажностью при разных температурах:

на выходе из башни сжигания  $9086,8 \cdot 0,18 \approx 1635,6$  (стр. 299)

на выходе из башни гидратации  $9086,8 \cdot 0,116 \approx 1054$

на выходе из электрофильтра  $9086,8 \cdot 0,11 \approx 1000$

Общее количество отходящих газов с учетом водяных паров:

$$9086,8 + 1000 = 10\,086,8 \text{ кг}$$

Количество воды, содержащейся в отводимых потоках, кг:  
в фосфорной кислоте —

$$4194 - 3145,5 + 3145,5 \frac{3 \cdot 18}{2 \cdot 98} = 1048,5 + 866,5 = 1915$$

[4194 и 3145,5 кг — количества получаемых 75%-ной и 100%-ной кислот; 866,5 кг — количество воды, содержащейся в моногидрате];

в отходящем газе 1000

Следовательно, в систему необходимо ввести воды:

$$1915 + 1000 = 2915 \text{ кг}$$

Ниже приведен материальный баланс производства фосфорной кислоты (на 1 т фосфора) (без учета циркулирующих потоков) \*:

Приход		кг	Расход		кг
фосфор	.....	1 000	производственная	75%-ная	
воздух	.....	10 370,8	кислота	.....	4 194
в том числе			в том числе		
кислород	.....	2 416	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	.....	3 145,5
азот	.....	7 954	H <sub>2</sub> O	.....	1 048,5
вода	.....	2 915	отходящий газ	.....	10 086,8
			в том числе		
			O <sub>2</sub>	.....	1 132,5
			N <sub>2</sub>	.....	7 954,3
			H <sub>2</sub> O	.....	1 000
			примеси *	.....	5
<hr/>			<hr/>		
Всего	.....	14 285,8	Всего	.....	14 285,8

\* Примеси, содержащиеся в жидком фосфоре, отдельно не выводят. Они поступают частично в продукцию, частично могут скапливаться в виде шлама. При расчете здесь и ниже принято, что они полностью переходят в шлам и поэтому учитываются отдельно.

**Пример VI.27.** Используя данные сводного материального баланса производства фосфорной кислоты (стр. 300), составить материальный баланс отдельных стадий его (сжигание, гидратация и улавливание тумана в электрофилт্রে) в расчете на 1 т сжигаемого фосфора,

\* Для простоты при составлении материального баланса всего технологического процесса не учтено количество циркулирующей кислоты для охлаждения в башне сжигания и оборотной (циркулирующей) кислоты в башне гидратации. Пример расчета циркулирующих кислот приведен ниже при составлении тепловых балансов камер сжигания и гидратации.

## Решение.

### Материальный баланс башни сжигания фосфора

В башню сжигания поступает весь перерабатываемый элементарный фосфор и необходимое количество воздуха, часть воды, необходимой в процессе, и фосфорная кислота, получаемая в башне гидратации (см. рис. VI.2). Из башни уходит в последующие аппараты для дальнейшей переработки непоглощенный фосфорный ангидрид в виде тумана фосфорных кислот, газы и пары воды, а также продукционная фосфорная кислота.

*Приход.* Количество фосфора, подаваемого на сжигание, равно 1000 кг.

Количество воздуха, поступающего в башню, согласно исходным данным, составляет 10 370,8 кг.

Количество фосфорной кислоты концентрации 65%  $H_3PO_4$ , образующейся в башне гидратации и поступающей в башню сжигания (стр. 301), равно 2153,4 кг.

Следовательно, без учета подаваемой воды общее количество поступающих в башню фосфора, воздуха и фосфорной кислоты равно:

$$1000 + 10\,370,8 + 2153,4 = 13\,524,2 \text{ кг}$$

Необходимое количество воды, подаваемой в башню сжигания, вычислим по балансу материалов.

*Расход.* В башне сжигания поглощается 50% образующегося фосфорного ангидрида; это составляет:

$$\frac{1000 \cdot 0,995 \cdot 142 \cdot 0,5}{2 \cdot 31} = 1139,4 \text{ кг}$$

Другая половина фосфорного ангидрида, также равная 1139,4 кг, входит в башню гидратации.

Для сжигания 1 т фосфора расходуется 1284 кг кислорода (стр. 298), а количество уходящей смеси азота и остатка кислорода равно 9086,8 кг. В ней содержится 7954,3 кг азота и 1132,5 кг кислорода (стр. 299). С ними уносится 1635,6 кг водяных паров.

Таким образом, общее количество отходящей газо-паровой смеси будет:

$$7954,3 + 1132,5 + 1635,6 = 10\,722,4 \text{ кг}$$

С учетом образующегося фосфорного ангидрида количество отходящих газов составит:

$$10\,722,5 + 1139,4 = 11\,861,8 \text{ кг}$$

В башне сжигания образуется 50%, а в башне гидратации 44,5% общего количества продукционной 75%-ной  $H_3PO_4$  (равного 4194 кг, стр. 302).



Соответственно, из башни сжигания отводится продукционной 75%-ной  $H_3PO_4$ :

$$4194 (0,5 + 0,445) = 2097 + 1866,4 = 3963,4 \text{ кг}$$

содержащей, кг:

$$\begin{array}{l} H_3PO_4 \dots\dots\dots 3963,4 \cdot 0,75 = 2972,6 \\ H_2O \dots\dots\dots 3963,4 \cdot 0,25 = 990,8 \end{array}$$

С материалами, уходящими из башни сжигания, уносятся также примеси, содержащиеся в фосфоре. Количество их 5 кг.

Следовательно, расход материалов из башни сжигания составляет:

$$1139,3 + 10\,722,4 + 3963,4 + 5 = 15\,830,2 \text{ кг}$$

По разности между расходом материалов и вычисленным выше количеством материалов, поступающих в башню сжигания, находим количество подаваемой воды:

$$15\,830,2 - 13\,524,2 = 2306 \text{ кг}$$

Проверим полученное значение по частному балансу воды в башне сжигания. Количество воды в продуктах, отходящих из башни, кг:

в отходящих газах 1635,6

в кислоте —

в виде воды разбавления 990,8

в виде гидратной воды  $\frac{2972,6 \cdot 1,5 \cdot 18}{98} = 818,9$

[2972,6 — количество образующейся 100%-ной  $H_3PO_4$ ;  $1,5 \cdot 18$  — количество воды, приходящееся на 98 масс. ч.  $H_3PO_4$ ].

Всего уходит воды из башни сжигания:

$$1635,6 + 990,8 + 818,9 = 3445,3 \text{ кг}$$

Количество воды в 65%-ной  $H_3PO_4$ , поступающей в башню сжигания, кг:

в виде воды разбавления  $2153,4 \cdot 0,35 = 753,7$

в виде гидратной воды —

$$\frac{(2153,4 - 753,7) \cdot 1,5 \cdot 18}{98} = 385,6$$

Количество подаваемой свежей воды 2306 кг\*.

Таким образом, приход и расход воды составляют:

$$753,7 + 385,6 + 2306 = 1635,6 + 990,8 + 818,9 = 3445,3 \text{ кг}$$

---

\* Здесь, как и раньше, не учитывается количество воды, приносимой с поступающим воздухом, поскольку допущено, что воздух предварительно сушат.

Ниже приведен материальный баланс башни сжигания фосфора в производстве фосфорной кислоты:

Приход		кг	Расход		кг
фосфор	.....	1 000	отходящие газы	.....	11 861,8
в том числе			в том числе		
фосфор (100%)	.....	995	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.....	1 139,4
примеси	.....	5	O <sub>2</sub>	.....	1 132,5
воздух	.....	10 370,8	N <sub>2</sub>	.....	7 954,3
в том числе			H <sub>2</sub> O	.....	1 635,6
O <sub>2</sub>	.....	2 416,5			
N <sub>2</sub>	.....	7 954,3	продукционная	75%-ная	
65%-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	.....	2 153,4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	.....	3 963,4
в том числе			в том числе		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	.....	1 399,7	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	.....	2 962,6
H <sub>2</sub> O	.....	753,7	H <sub>2</sub> O	.....	990,8
вода	.....	2 306	примеси	.....	5
<hr/>			<hr/>		
Всего	.....	15 830,2	Всего	.....	15 830,2

### Материальный баланс башни гидратации

В башню гидратации поступает из башни сжигания 10 722,4 кг отходящих газов и фосфорный ангидрид в количестве 1139,4 кг. Кроме того, в башню гидратации подается некоторое количество воды. Из башни гидратации отводятся в электрофильтр непрореагировавшие газы и туманообразная фосфорная кислота, а в башню сжигания 65%-ная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Для расчета необходимого количества воды определим *расход* материалов из башни гидратации.

Количество азота и кислорода, отходящих из башни гидратации, равно 9086,8 кг (стр. 299). С ними уходит 1054 кг водяных паров. Общее количество отходящих газов составит:

$$9086,8 + 1054 = 10\,140,8 \text{ кг}$$

Туманообразной 100%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> образуется 5,5% от общего ее количества, т. е. 173 кг (стр. 301).

Количество отходящей из башни 65%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> равно 2153,4 кг.

Таким образом, общий расход материалов из башни гидратации:

$$9086,8 + 1054 + 173 + 2153,4 = 12\,467,2 \text{ кг}$$

Следовательно, в башню необходимо *ввести* воды:

$$12\,467,2 - (10\,722,4 + 1139,4) = 605,4 \text{ кг}$$

Баланс воды в башне гидратации, кг:

$$\text{приход } 1635,6 + 605,4 = 2241$$

[1635 — количество водяных паров, поступающих с отходящими газами из башни сжигания, кг];

расход —

с отходящими газами 1054

с 65%-ной  $H_3PO_4$   $753,7 + 385,6 = 1149,3$

с туманообразной 100%-ной  $H_3PO_4$   $173 \frac{1,5 \cdot 18}{98} = 47,7$

Расход воды составляет:  $1054 + 1149,3 + 47,7 = 2241$  кг

Ниже приводим материальный баланс башни гидратации фосфорного ангидрида в производстве фосфорной кислоты:

Приход		кг	Расход		кг
газы из башни сжигания		11 861,8	отходящие газы . . . . .		10 140,8
в том числе			в том числе		
$P_2O_5$ . . . . .		1 139,4	$O_2$ . . . . .		1 132,5
$O_2$ . . . . .		1 132,5	$N_2$ . . . . .		7 954,3
$N_2$ . . . . .		7 954,3	$H_2O$ . . . . .		1 054
$H_2O$ . . . . .		1 635,6	65%-ная $H_3PO_4$ . . . . .		2 153,4
вода . . . . .		605,4	в том числе		
			$H_3PO_4$ . . . . .		1399,7
			$H_2O$ . . . . .		753,7
			туманообразная 100%-ная		
			$H_3PO_4$ . . . . .		173
<hr/>			<hr/>		
Всего . . . . .		12 467,2	Всего . . . . .		12 467,2

Материальный баланс процесса улавливания тумана

Отходящие из башни гидратации газы, в том числе и туманообразная фосфорная кислота, поступают в электрофильтр. В него подают также некоторое количество воды. Газы, освобожденные от тумана фосфорной кислоты, выбрасывают в атмосферу, а сконденсированную до 75%  $H_3PO_4$  присоединяют к основной массе продукционной кислоты, получаемой в башне сжигания.

Для составления баланса процесса в электрофильтре недостает лишь значения количества добавляемой воды, которое и определяют по разности между расходом материалов и другими (кроме количества воды) известными значениями количеств поступающих материалов.

Ниже приводится материальный баланс процесса улавливания тумана фосфорной кислоты (расчеты отдельных величин произведены выше и здесь не повторяются):

Приход		кг	Расход		кг
газы из башни охлаждения (гидратации) . . . . .		10 140,8	отходящие газы . . . . .		10 086,8
в том числе			в том числе		
$O_2$ . . . . .		1 132,5	$O_2$ . . . . .		1 132,5
$N_2$ . . . . .		7 954,3	$N_2$ . . . . .		7 954,3
$H_2O$ . . . . .		1 054	$H_2O$ . . . . .		1 000
туманообразная 100%-ная			75%-ная $H_3PO_4$ . . . . .		230,7
$H_3PO_4$ . . . . .		173			
вода (по разности) . . . . .		3,7			
<hr/>			<hr/>		
Всего . . . . .		10 317,5	Всего . . . . .		10 317,5

Без добавки воды в электрофильтр полученная кислота имеет концентрацию

$$\frac{173 \cdot 100}{173 + 54} \approx 76,21 \%$$

где 173 кг — количество 100%-ной  $H_3PO_4$ , образующейся в электрофильтре (стр. 301);

54 кг — количество водяных паров, переходящих в электрофильтре из газовой фазы в жидкую; оно определяется по разности между содержанием водяных паров в отходящих газах приходной и расходной части баланса, т. е.  $1054 - 1000 = 54$  кг.

Так как в электрофильтре кислоты получается всего 5,5% от общего ее количества, то повышение концентрации продукционной кислоты составит всего:

$$(76,21 - 75) \cdot 0,055 = 1,21 \cdot 0,055 \approx 0,067 \%$$

**Пример VI.28.** Определить температуру, развиваемую при горении фосфора, и количество теплоты, которое необходимо отвести для охлаждения до  $60^\circ C$  продуктов сжигания 1000 кг фосфора, если коэффициент избытка воздуха 1,95; воздух подается на сжигание при  $15^\circ C$ , а фосфор при  $60^\circ C$ . Содержанием примесей в фосфоре можно пренебречь.

*Решение.* Теоретическую температуру горения фосфора определяем по формуле (VI.17):

$$t_r = \frac{Q_p + \alpha V_{\text{возд}} C_{\text{возд}} t_{\text{возд}} + C_p t_p}{V_r C_r}$$

Вычисляем значения отдельных величин:

теплотворная способность жидкого фосфора —

$$Q_p = \frac{2930,8 \cdot 1000}{4 \cdot 31} = 23\,635 \text{ кДж/кг}$$

[ $Q_p$  — теплота образования 1 кмоль  $P_4O_{10}$ , равная 2930,8 кДж; 31 — атомная масса фосфора];

теоретический расход воздуха ( $V_{\text{возд}}$ ) на горение 1 кг фосфора по формуле (VI.14) —

$$V_{\text{возд}} = \frac{1 \cdot 5 \cdot 22,4 \cdot 100}{4 \cdot 31 \cdot 21} = 4,3 \text{ м}^3/\text{кг}$$

объем образующегося газа ( $V_r$ ) при сжигании 1 кг фосфора по реакции  $4P + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$ ,  $\text{м}^3$  —

$$\text{расходуется кислорода } \frac{5 \cdot 22,4}{4 \cdot 31} = 0,90$$

$$\text{образуется } P_4O_{10} \quad 0,9/5 = 0,18$$

Следовательно, объем газа после сжигания 1 кг фосфора теоретическим количеством воздуха будет:

$$4,3 - 0,90 + 0,18 = 3,58 \text{ м}^3/\text{кг}$$

С учетом применяемого избытка воздуха, получим объем газа:

$$V_r = 4,3(1,95 - 1,0) + 3,58 = 7,665 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Подставляя значения вычисленных величин в формулу, получим

$$t_r = \frac{23\,635 + 1,95 \cdot 4,3 \cdot 1,298 \cdot 15 + 0,754 \cdot 60}{7,665 \cdot 1,482} = 2099 \text{ }^\circ\text{C}$$

где 1,298, 0,754, 1,482 — удельные теплоемкости воздуха, фосфора и продуктов горения, кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Фактическую температуру, развиваемую при горении, определим, если учтем калориметрический (пирометрический) коэффициент горения, принимаемый равным 0,9.

$$\text{Тогда: } t'_r = 2099 \cdot 0,9 = 1889 \text{ }^\circ\text{C}.$$

**Пример VI.29.** Составить тепловой баланс башни для сжигания фосфора и вычислить часовое количество оборотной (циркулирующей) 75%-ной Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sub>4</sub>, используемой для охлаждения, если производительность башни 3000 кг/ч фосфора.

Температуры поступающих и отходящих материалов, в  $^\circ\text{C}$ : фосфора 60; кислоты, поступающей на башни гидратации 40; оборотной кислоты (на входе в башню) 60; кислоты, вытекающей из башни, 80; отходящих газов 150; поступающего воздуха 15; 10% от общего количества воздуха подогрето до 60.

При решении использовать данные материального баланса, приведенного на стр. 303.

*Решение.*

**Приход теплоты**

С фосфором поступает

$$Q_1 = 3000 \cdot 0,754 \cdot 60 = 135\,720 \text{ кДж/ч} \approx 135,7 \text{ МДж/ч}$$

[0,754 — теплоемкость жидкого фосфора, кДж/(кг·К)].

Воздух вносит:

подогретый до 60  $^\circ\text{C}$  —

$$\frac{0,1 \cdot 8055 \cdot 3000}{1000} \cdot 1,298 \cdot 60 = 188\,197 \text{ кДж/ч} \approx 188,2 \text{ МДж/ч}$$

[8055 — количество воздуха, поступающего на сжигание 1 т фосфора (стр. 299), м<sup>3</sup>; 1,298 — средняя теплоемкость воздуха, кДж/(м<sup>3</sup>·К)]

имеющий температуру 15  $^\circ\text{C}$  —

$$\frac{0,9 \cdot 8055 \cdot 3000}{1000} \cdot 1,298 \cdot 15 = 423\,443 \text{ кДж/ч} \approx 423,4 \text{ МДж/ч}$$

Всего воздух вносит:

$$Q_2 = 188\,197 + 423\,443 = 611\,640 \text{ кДж/ч} \approx 611,6 \text{ МДж/ч}$$

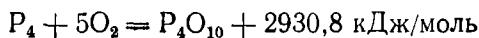
Поступающая из башни гидратации 65%-ная  $H_3PO_4$  вносит:

$$Q_3 = \frac{2153,4 \cdot 3000}{1000} \cdot 2,303 \cdot 40 = 595\,114 \text{ кДж/ч} \approx 595,1 \text{ МДж/ч}$$

[2153,4 — количество кислоты, кг на 1 т фосфора (стр. 301);  
2,303 — теплоемкость кислоты, кДж/(кг·К)].

Поступает теплоты за счет:

сгорания фосфора —



$$\frac{2930,8 \cdot 3000 \cdot 1000}{4 \cdot 31} = 70\,906\,450 \text{ кДж/ч} \approx 70906,4 \text{ МДж/ч}$$

гидратации 50% фосфорного ангидрида от общего его количества —



$$\frac{390,2 \cdot 3000 \cdot 1000}{4 \cdot 31} \cdot 0,5 = 4\,720\,161 \text{ кДж/ч} \approx 4720,2 \text{ МДж/ч}$$

Общее поступление теплоты за счет сгорания и гидратации:  
 $Q_4 = 70\,906\,450 + 4\,720\,161 = 75\,626\,611 \text{ кДж/ч} \approx 75626,6 \text{ МДж/ч}$

С оборотной 75%-ной  $H_3PO_4$  поступает:

$$Q_5 = x \cdot 2,135 \cdot 60 = 128,1x$$

[ $x$  — количество орошающей башню (оборотной) кислоты, кг;  
2,135 — теплоемкость кислоты при 60 °С, кДж/(кг·К)].

Количество оборотной кислоты  $x$  определяем, пользуясь уравнением теплового баланса.

И окончательно всего поступает теплоты:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 135\,720 + 611\,640 + 595\,114 + \\ + 75\,626\,611 + 2,135 \cdot 60x = 76\,969\,085 + 128,1x \text{ кДж/ч}$$

**Расход теплоты**

С продукционной 75%-ной  $H_3PO_4$  теряется:

$$Q_1' = 39\,63,4 \frac{3000}{1000} \cdot 2,177 \cdot 80 = 2\,070\,794 \text{ кДж/ч} \approx 2070,8 \text{ МДж/ч}$$

[3963,4 — количество продукционной кислоты, образующейся в башне, кг/1000 кг фосфора, а 3963,4  $\frac{3000}{1000}$  — часовое количество продукционной кислоты (стр. 304); 2,177 — теплоемкость 75%-ной  $H_3PO_4$  при 80 °С, кДж/(кг·К)].

Отходящие газы из башни сжигания при 150 °С уносят:

$$Q_2' = \frac{9191,7 \cdot 3000}{1000} \cdot 1,306 \cdot 150 \cdot 0,778 + 1635,6 \frac{3000}{1000} \times$$

$$\times 2750,7 = 17\,694\,910 \text{ кДж/ч} \approx 17694,9 \text{ МДж/ч}$$

[9191,7 — количество газов, отходящих от башни (в расчете на 1 т сжигаемого фосфора, стр. 299), м<sup>3</sup>; 1,306 — теплоемкость азотно-кислородной смеси, кДж/(м<sup>3</sup>·К), а 0,778 — доля ее в 1 м<sup>3</sup> влажных отходящих газов; 1635,6 — влагосодержание отходящего газа, кг на 1 т сжигаемого фосфора; 2750,7 — энтальпия водяного пара при 150 °С, кДж/кг].

Оборотная кислота уносит:

$$Q_3' = x \cdot 2,177 \cdot 80 = 174,16x$$

[2,177 — теплоемкость кислоты при 80 °С, кДж/(кг·К)].

Теплопотери принимаем, по практическим данным, равными 418,68 кДж/ч (100 ккал/ч) с 1 м<sup>2</sup> поверхности башни, или всего при поверхности башни 200 м<sup>2</sup>:

$$Q_4' = 418,68 \cdot 200 = 83\,736 \text{ кДж/ч} \approx 83,7 \text{ МДж/ч}$$

Итак:

$$Q_{\text{расх}} = Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4' = 2\,070\,794 + 17\,694\,910 + 174,16x + 83\,736 = 19\,849\,440 + 174,16x \text{ кДж/ч}$$

Из уравнения теплового баланса  $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$  определяем количество оборотной кислоты, циркулирующей в башне в качестве охлаждающего агента (полученная теплота отводится в водяном холодильнике):

$$76\,969\,085 + 128,10x = 19\,849\,440 + 174,16x$$

$$x = \frac{76\,969\,085 - 19\,849\,440}{174,16 - 128,10} = \frac{57\,119\,645}{46,06} = 1\,240\,114 \text{ кг/ч} \approx 1240,1 \text{ т/ч}$$

$$x = \frac{1\,240\,114}{1580} = 784,9 \text{ м}^3/\text{ч} \approx 785 \text{ м}^3/\text{ч}$$

[1580 — плотность 75%-ной Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sub>4</sub>, кг/м<sup>3</sup>].

Составим часовой баланс теплоты в башне сжигания:

Приход	МДж/ч	Расход	МДж/ч
с жидким фосфором . . .	135,7	с отходящими газами . . .	17694,9
с воздухом		с продукционной 75%-ной Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub> . . . . .	2070,8
подогретым до 60 °С . .	188,2	с оборотной (циркулирующей) 75%-ной Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub> (1240 114 · 2,177 · 80)	215978,3
холодным . . . . .	423,4	телопотери . . . . .	83,7
с 65%-ной Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub> , поступающей из башни гидратации . . . . .	595,1		
за счет тепла реакций сжигания фосфора . .	70906,4		
гидратации фосфорного ангидрида . . . . .	4720,2		
с оборотной (циркулирующей) 75%-ной Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub> (1240 114 · 2,135 · 60) . . .	158858,7		

Всего . . . . . 235827,7

Всего . . . . . 235827,7

На рис. VI.3 представлено графическое изображение тепловых потоков в башне сжигания.

**Пример VI.30.** Используя данные материального баланса башни гидратации предыдущего примера, составить ее часовой тепловой баланс и вычислить количество циркулирующей в ней (оборот-

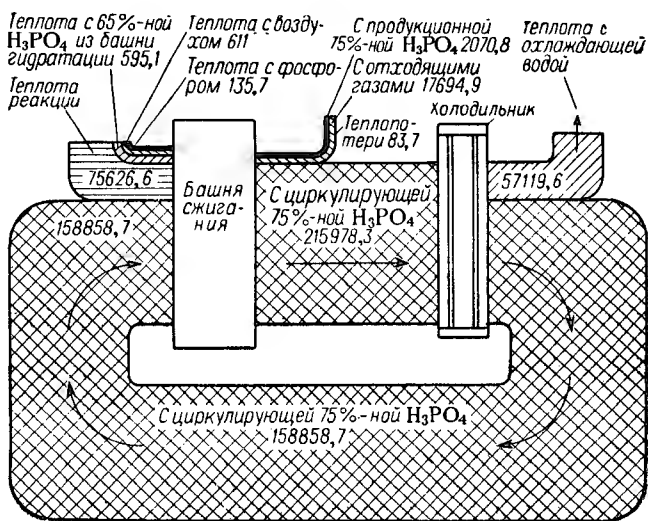


Рис. VI.3. Графическое представление тепловых потоков (в МДж/ч) в башне сжигания.

ной) 65%-ной  $H_3PO_4$  при сжигании 3000 кг/ч фосфора, если температура газа, поступающего в башню, 150 °С; отходящего газа 55 °С; поступающей кислоты 40 °С, а выходящей кислоты 70 °С.

*Решение.*

**Приход теплоты**

Газы, поступающие из башни сжигания (см. выше), приносят:  
 $Q_1 = 17\,694\,910 \text{ кДж/ч} \approx 17694,9 \text{ МДж/ч}$ .

Теплота, выделяемая вследствие гидратации 50% фосфорного ангидрида от общего его количества по реакции



или в пересчете на 1 кг фосфора

$$\frac{390,2 \cdot 10^3}{4 \cdot 31} = 3146,8 \text{ кДж}$$

составляет:

$$Q_2 = 3146,8 \cdot 3000 \cdot 0,5 = 4\,720\,200 \text{ кДж/ч} \approx 4720,2 \text{ МДж/ч}$$



С оборотной 65%-ной  $H_3PO_4$  поступает:

$$Q_3 = x \cdot 2,303 \cdot 40 = 92,12x \text{ кДж/ч}$$

[ $x$  — количество оборотной 65%-ной  $H_3PO_4$ ; 2,303 — ее теплоемкость при 40 °С, кДж/(кг·К)].

Суммарный приход теплоты:

$$\begin{aligned} Q_{\text{прих}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 = 17\,694\,910 + 4\,720\,200 + 92,12x = \\ &= 22\,415\,110 + 92,12x \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Расход теплоты

Отходящие газы при 55 °С уносят

$$\begin{aligned} Q'_1 &= 9086,8 \frac{3000}{1000} \cdot 1,047 \cdot 55 + 1054 \frac{3000}{1000} \cdot 2596,7 = \\ &= 1\,569\,790 + 8\,210\,765 = 9\,780\,555 \text{ кДж/ч} \approx 9780,5 \text{ МДж/ч} \end{aligned}$$

где 9086,8 — количество остаточного воздуха, выходящего из башни гидратации, кг/1000 кг фосфора (стр. 303);

1,047 — теплоемкость воздуха, кДж/(кг·К);

1054 — количество водяных паров, уносимых с отходящими газами, кг/1000 кг фосфора (стр. 301);

2596,7 — энтальпия водяного пара при 55 °С, кДж/кг.

Уходит теплоты с отводимой 65%-ной  $H_3PO_4$

$$Q'_2 = 2153,4 \frac{3000}{1000} \cdot 2,386 \cdot 70 = 1\,078\,983 \text{ кДж/ч} \approx 1079,0 \text{ МДж/ч}$$

где 2153,4 — количество отводимой в башню сжигания кислоты, кг на 1000 кг сжигаемого фосфора;

2,386 — теплоемкость 65%-ной  $H_3PO_4$  при 70 °С, кДж/(кг·К).

Оборотная кислота, циркулирующая в башне гидратации, уносит

$$Q'_3 = x \cdot 2,386 \cdot 70 = 167,02x \text{ кДж/ч}$$

где  $x$  — количество циркулирующей кислоты, кг/ч.

Теплопотери с поверхности башни гидратации в окружающую среду принимаем, по практическим данным для 1 м<sup>2</sup> поверхности башни, равными 293,8 кДж/(м<sup>2</sup>·ч). Тогда при поверхности башни 165 м<sup>2</sup> они составят:

$$Q'_4 = 165 \cdot 293,08 = 48\,358 \text{ кДж/ч} \sim 48,4 \text{ МДж/ч}$$

Общий расход теплоты:

$$\begin{aligned} Q_{\text{расх}} &= Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4 = 9\,780\,555 + 1\,078\,983 + 48\,358 + \\ &+ 167,02x = 10\,907\,896 + 167,02x \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Из уравнения теплового баланса  $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$  вычисляем количество циркулирующей кислоты:

$$22\,415\,110 + 92,12x = 10\,907\,896 + 167,02x$$

$$x = \frac{22\,415\,110 - 10\,907\,896}{167,02 - 92,12} = \frac{11\,507\,214}{74,90} = 153\,634 \text{ кг/ч}$$

$$x = \frac{153\,634}{1475} = 104,2 \text{ м}^3/\text{ч}$$

[1475 — плотность 65%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кг/м<sup>3</sup>].

Составляем часовой баланс теплоты в башне гидратации:

Приход	МДж/ч	Расход	МДж/ч
с газами из башни сжигания фосфора . . . . .	17694,9	с отходящими газами . . . . .	9780,5
за счет тепла реакции гидратации фосфорного ангидрида . . . . .	4720,2	с отводимой кислотой в башню сжигания . . . . .	1079,0
с оборотной 65%-ной $\text{H}_3\text{PO}_4$ (92,12x = 92,12 · 153 634)	14152,8	с оборотной 65%-ной $\text{H}_3\text{PO}_4$ (167,02x = 167,02 × 153 634) . . . . .	25 660,0
		теплотери . . . . .	48,4
<b>Всего . . . . .</b>	<b>36567,9</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>36 567,9</b>

На рис. VI.4 представлено графическое изображение тепловых потоков в башне гидратации.

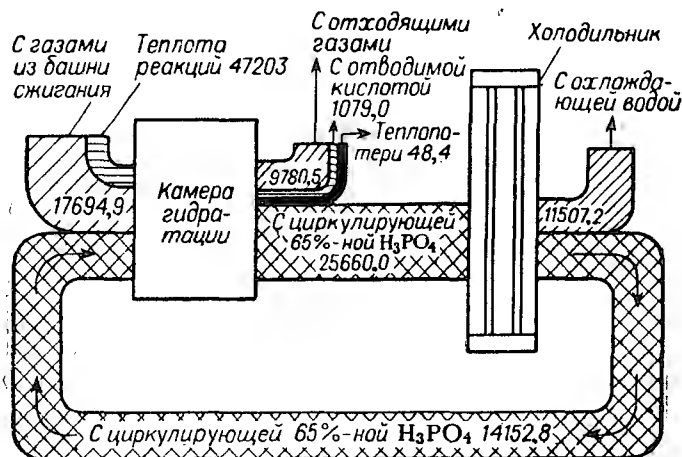


Рис. VI.4. Графическое представление тепловых потоков (в МДж/ч) в башне гидратации.

## МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

### § 1. ДВОЙНОЙ СУПЕРФОСФАТ

Двойной суперфосфат получают камерным, камерно-поточным или бескамерным (поточным) способами путем разложения природных фосфатов фосфорной кислотой. В зависимости от сырья и способа производства в двойном суперфосфате марок А и Б содержится (ГОСТ 15306—75):

усвояемой $P_2O_5$ . . . . .	43—49%	свободной $P_2O_5$ . . . . .	2,5—5%
водорастворимой $P_2O_5$ . . . . .	не менее 42 и 37%	влаги . . . . .	4—5%

При получении двойного суперфосфата камерным способом фосфат разлагают в камерах концентрированной фосфорной кисло-



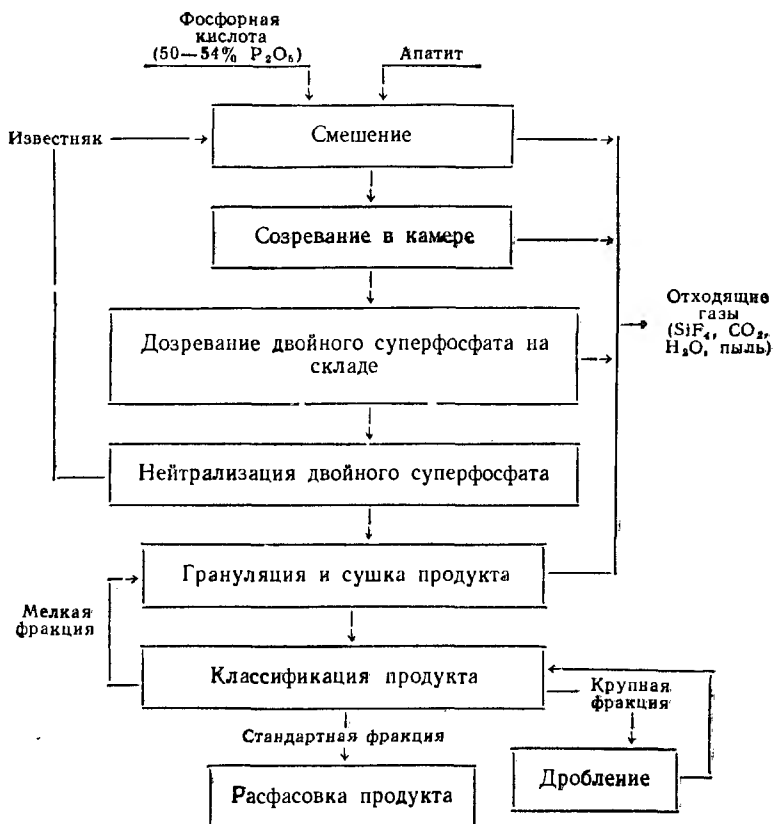
С х е м а 1. Получение двойного суперфосфата из упаренной фосфорной кислоты камерным способом.

той (50—52%  $P_2O_5$ ). Поэтому предварительно необходимо упарить экстракционную фосфорную кислоту, содержащую 30—32%  $P_2O_5$ , или применять термическую кислоту. После вызревания камерного продукта на складе в течение обычно 15 (иногда 25—30) суток степень разложения фосфатного сырья составляет 90—92%.

По камерно-поточному методу на легкоразложимый фосфат действуют концентрированной кислотой в камере и полученный продукт гранулируют и сушат, классифицируют по фракциям и затем товарную фракцию аммонизируют и охлаждают.

В случае использования неупаренной экстракционной кислоты фосфаты разлагают в смесителях-реакторах, а избыточную влагу удаляют сушкой полупродукта в распылительных и вращающихся сушилках.

На схемах 1 и 2 приведены принципиальные потоки производства двойного суперфосфата из апатита камерным способом с применением концентрированной фосфорной кислоты и получения гранулированного продукта.



С х е м а 2. Получение гранулированного двойного суперфосфата камерным способом.

При взаимодействии апатитового концентрата с неупаренной фосфорной кислотой (25—32%  $P_2O_5$ ) степень разложения его невелика. Поэтому апатитовый концентрат применяют только как первичный фосфат для производства кислоты (первая фаза процесса). Для получения же двойного суперфосфата при разложении фосфорной кислотой фосфата (вторая фаза) используют легко разложимый фосфорит, в частности, кингисеппский концентрат тонкого помола (остаток на сите 0,071 мм не более 20%).

Наличие в реакционной массе значительного количества воды обуславливает необходимость выпаривания ее. Процесс состоит из следующих стадий: фосфорит смешивают с неупаренной фосфорной кислотой, упаривают часть пульпы в распылительной сушилке, смешивают оставшуюся пульпу с твердой высушенной массой из распылительных сушилок и ретуром готового продукта при одновременной грануляции массы. Последнюю далее сушат, рассеивают и дробят, затем продукт нейтрализуют.

Общая степень использования фосфатного сырья (в производстве экстракционной кислоты и суперфосфата) составляет ~90% при степени разложения фосфорита ~80%. При двухстадийной подаче фосфорита в смеситель общая степень разложения фосфатного сырья (по лабораторным данным) увеличивается на 5—6%.

Процесс можно также осуществить, смешивая с ретуром всю пульпу. В этом случае степень разложения фосфорита увеличивается до 85—90%, но количество ретура значительно больше, чем при сушке части пульпы в распылительной сушилке (схема 3). Наиболее современные системы с применением барабанных грануляторов-сушилок (БГС), позволяющих резко уменьшить количество ретура.

Стехиометрическую норму фосфорной кислоты  $x$  (в кг на 100 кг фосфата) рассчитывают по реакциям разложения компонентов сырья в соответствии с его минералогическим составом или по формуле

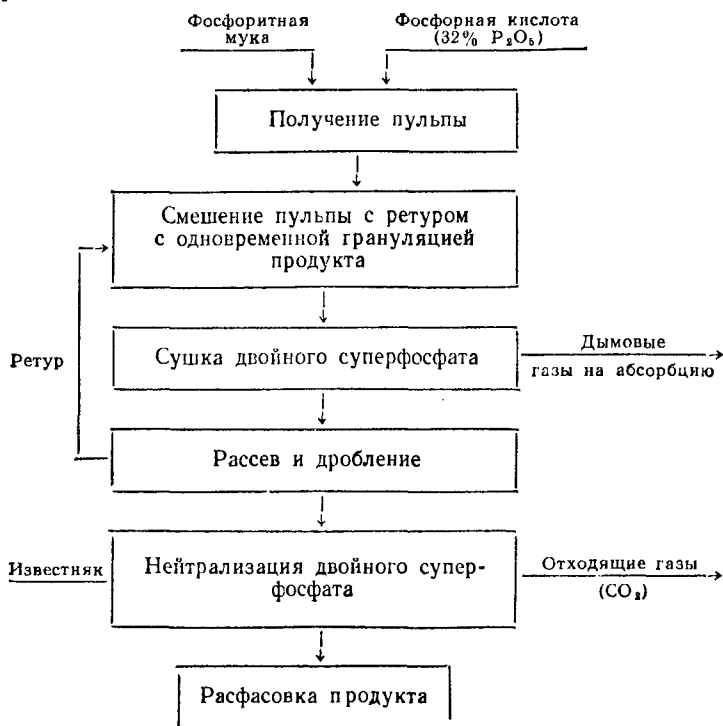
$$x = \frac{(a/28 + 2b/145 + c/20 + d/71)}{e} \cdot 100 \quad (\text{VII.1})$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$  — содержание  $CaO$ ,  $Me_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$  — в разлагаемом фосфате и концентрация первого иона  $H^+$  в фосфорной кислоте, %;

145 — условная средневзвешенная молекулярная масса полторных окислов.

Недостатки камерного способа — длительность вызревания продукта на складе и неорганизованные выбросы фтора, а поточного — сложность технологического процесса, пониженное качество продукта и др. — в значительной степени устраняются в разрабатываемом и проектируемом для новых заводов камерно-поточном способе. Сущность его заключается в разложении фосфорита в камере повышенной нормой фосфорной кислоты. Получаемый продукт с более высокой степенью разложения фосфорита

направляют на нейтрализацию свободной фосфорной кислоты и грануляцию.



С х е м а 3. Получение двойного суперфосфата из неупаренной фосфорной кислоты.

Разложение фосфатного сырья при получении двойного суперфосфата можно значительно интенсифицировать, если часть фосфорной кислоты заменить на более сильную кислоту, например, серную, азотную или соляную. При этом степень использования фосфатного сырья может быть увеличена до 99%, хотя в этом случае усложняется газоочистка, подбор конструкционных материалов и др. Способ получения двойного суперфосфата с частичной заменой фосфорной кислоты на серную реализован на некоторых заводах.

Взаимодействие природных фосфатов с фосфорной кислотой протекает нацело только при кристаллизации из раствора однозамещенного фосфата кальция. При насыщении раствора дикальцийфосфатом (или даже в смеси его с монокальцийфосфатом, когда состав раствора соответствует эвтонической точке на диаграмме растворимости системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ), разложение фосфата практически прекращается.

Следовательно, на основании данных о растворимости в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  можно теоретически рассчитать максимально-достижимую степень разложения фосфатов кислотами в заданных условиях.

**Пример VII.1.** Определить теоретическую степень разложения апатитового концентрата  $A_T$  различными нормами фосфорной

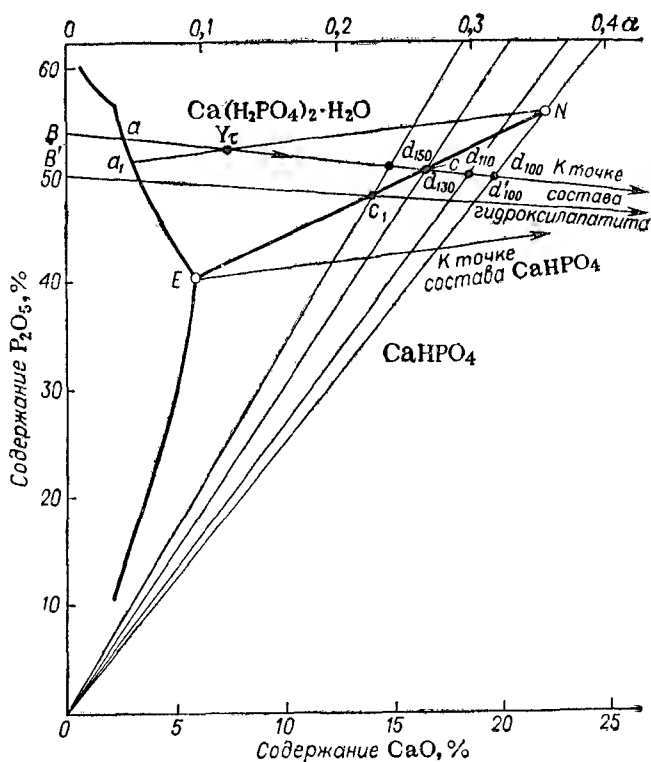
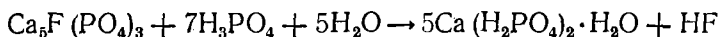


Рис. VII.1. Диаграмма для определения теоретической степени разложения апатита фосфорной кислотой применительно к условиям камерного способа производства двойного суперфосфата.

кислоты (54%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в условиях камерного созревания двойного суперфосфата. Температура в камере  $100^\circ\text{C}$ .

**Решение.** Диаграмма для определения  $A_T$  в заданных условиях приведена на рис. VII.1. Эвтоническая точка  $E$  системы  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $100^\circ\text{C}$  характеризует состав жидкой фазы, равновесный со смесью кристаллов  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaHPO}_4$ . Выше луча, соединяющего точки  $E$  и  $N$  — последняя соответствует монокальцийфосфату состава 22,2%  $\text{CaO}$  и 56,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  — расположена область составов системы, в которой жидкая фаза находится

в равновесии с кристаллами  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ниже луча, соединяющего точку  $E$  с точкой, соответствующей дикальцийфосфату, раствор находится в равновесии с кристаллами  $\text{CaHPO}_4$ . Прямая  $Bd_{100}$  — отрезок луча растворения гидроксилapatита в кислоте (54%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) при стехиометрической норме. Точка состава гидроксилapatита (как и точка состава дикальцийфосфата) находится за пределами диаграммы. В верхней части диаграммы приведена шкала, характеризующая отношение  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\alpha$ ) в системе. Лучи, проведенные из начала координат к этой шкале, есть геометрическое место точек фазового фосфатного комплекса с  $\alpha = \text{const}$ . Точки  $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{130}$  и  $d_{150}$  пересечения этих лучей с лучом растворения апатита указывают на состав фосфатного комплекса, отвечающий соотношению  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  при разложении апатита фосфорной кислотой, взятой в количестве 100, 110, 130 и 150% от стехиометрической нормы по реакции:



Эти точки характеризуют полное разложение апатита указанными нормами фосфорной кислоты. Точка  $Y_{\tau}$ , изображающая состав прореагировавшей пульпы, по мере протекания реакции, смещается вправо по направлению к точке  $d_{100}$ . Степень разложения апатита по диаграмме определяется отношением отрезков  $BY_{\tau}$  к  $Bd_i$ . Тогда, когда состав прореагировавшей массы отвечает точке  $a$ , жидкая фаза становится насыщенной  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и степень разложения апатита стехиометрической нормой кислоты равна:

$$A = \frac{Ba}{Bd_{100}} \cdot 100 \approx 12\%$$

При более высокой норме кислоты, например 150% от стехиометрической:

$$A = \frac{Ba}{a_{150}} \cdot 100 \approx 16,8\%$$

По мере протекания реакции монокальцийфосфат выпадает в осадок, а состав жидкой фазы изменяется по изотерме растворимости  $aE$  и определяется точкой пересечения луча кристаллизации  $a_1N$ , проведенного через точку состава прореагировавшей смеси ( $Y_{\tau}$ ), с изотермой растворимости  $aE$ . Когда жидкая фаза достигнет по составу эвтонической точки  $E$ , в осадок должна выпасть смесь кристаллов  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaHPO}_4$  и дальнейшее разложение апатита прекращается.

Таким образом, теоретическая (максимальная) степень разложения ( $A_{\tau}$ ) апатита стехиометрической нормой фосфорной кислоты при заданных условиях составит:

$$A_{\tau} = \frac{Bc}{Bd_{100}} \cdot 100 \approx 83\%$$



При повышении количества кислоты до 110% от стехиометрической нормы:

$$A_T = \frac{Bc}{B'd_{110}} \cdot 100 \approx 89\%$$

При 130% кислоты  $A_T = 100\%$ .

**Пример VII.2.** При условиях, указанных выше, определить теоретическую степень разложения апатита стехиометрической нормой фосфорной кислоты (50%  $P_2O_5$ ).

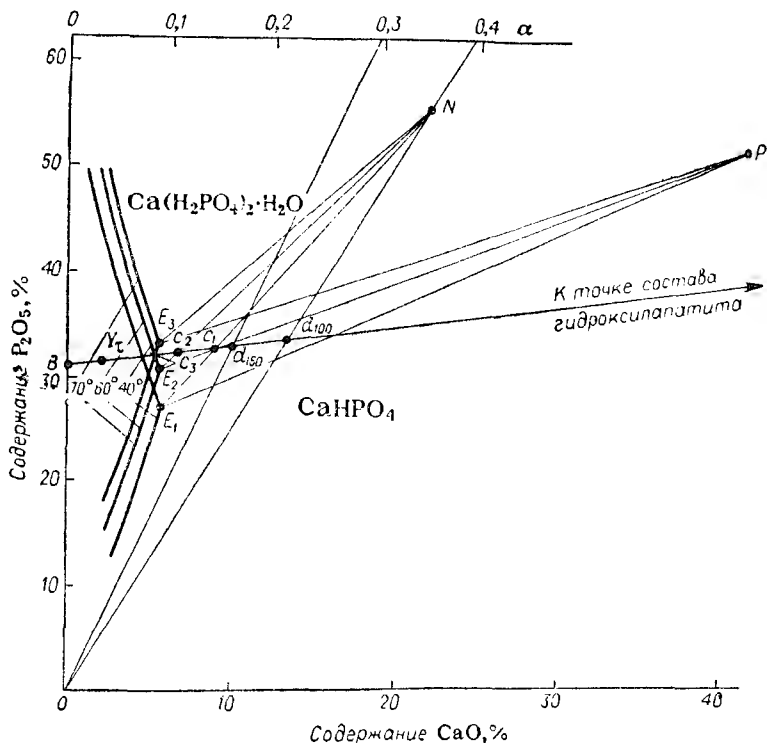


Рис. VII.2. Диаграмма для определения теоретической степени разложения апатита фосфорной кислотой применительно к условиям поточного способа производства двойного суперфосфата.

**Решение.** По диаграмме на рис. VII.1

$$A_T = \frac{B'c'}{B'd_{100}} \cdot 100 = 76\%$$

**Пример VII.3.** Определить теоретическую степень разложения фосфата кислотой (31%  $P_2O_5$ ) при температурах 40, 60 и 70 °С.

**Решение.** Расчет производим по диаграмме, приведенной на рис. VII.2. Точка P соответствует составу дикальцийфосфата (41,2% CaO и 52,2%  $P_2O_5$ ). Точки  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  есть эвтонические

точки изотерм растворимости при 40, 60 и 70 °С. Смысл остальных точек на номограмме указан в описании рис. VII.1.

Из начала координат проведено два луча, соответствующие геометрическому месту точек с постоянным отношением  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  в смеси, т. е.  $\alpha = 0,4$  и  $0,3$ . Точки пересечения этих лучей с лучом растворения фосфата  $d_{100}$  и  $d_{150}$  характеризуют состав фазового комплекса при разложении фосфата стехиометрической нормой фосфорной кислоты и количеством кислоты, равным 150% от стехиометрической нормы. Теоретическая степень разложения фосфата при стехиометрической норме кислоты определяется отношением отрезков  $Bc_i$  и  $Bd_{100}$ , а при норме 150% отношением  $Bc_i$  и  $Bd_{150}$ .

При температурах 40 и 60 °С луч растворения гидроксилapatита пересекает кривую растворимости однозамещенного фосфата кальция. Вследствие этого апатит в некоторой степени разлагается при взаимодействии с насыщенными растворами, пока они по своему составу не окажутся в равновесии с дикальцийфосфатом (точки  $E_1$  и  $E_2$ ).

В этих условиях теоретическая степень разложения фосфата стехиометрической нормой кислоты при температуре 40, равна 67,3%, и при 60 °С — 51%. Увеличение количества кислоты до 150% от стехиометрической нормы позволяет достигнуть максимальной степени разложения фосфата, равной 90 и 70%.

При 70 °С луч растворения гидроксилapatита пересекает кривую растворимости двухзамещенного фосфата кальция. В результате разложение фосфата заканчивается в момент образования только насыщенного раствора и значение  $A_T$  при стехиометрической норме кислоты составит 40% и при норме кислоты 150% от стехиометрической  $A_T = 55\%$ .

Большое влияние на степень разложения фосфата оказывают примеси, содержащиеся в экстракционной фосфорной кислоте. Поскольку примеси фосфатов алюминия, железа и магния высаживают фосфаты кальция из фосфорнокислотных растворов, то в их присутствии уменьшается теоретическая степень разложения природных фосфатов.

**Пример VII.4.** На сколько процентов (абс.) уменьшится теоретическая степень разложения фосфата стехиометрической нормой фосфорной кислоты, если она содержит в пересчете на  $\text{MgO}$  3% фосфата магния. Концентрация кислоты 30 и 45%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , температура 60 °С. Растворимость фосфата кальция в растворах фосфорной кислоты, содержащей указанное количество фосфата магния при заданных условиях, приведена ниже:

содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе, %	15	20	25	30	35	40	45	50	55
растворимость фос- фата кальция, %									
СаО	1,91	2,35	2,72	3,00	2,63	1,86	1,11	0,85	0,65

*Решение.* Используя приведенные данные, а также данные по растворимости в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , строим изотермы растворимости фосфата кальция в чистой фосфорной кислоте (рис. VII.3, кривая 1) и в кислоте, содержащей примеси фосфата магния (кривая 2).

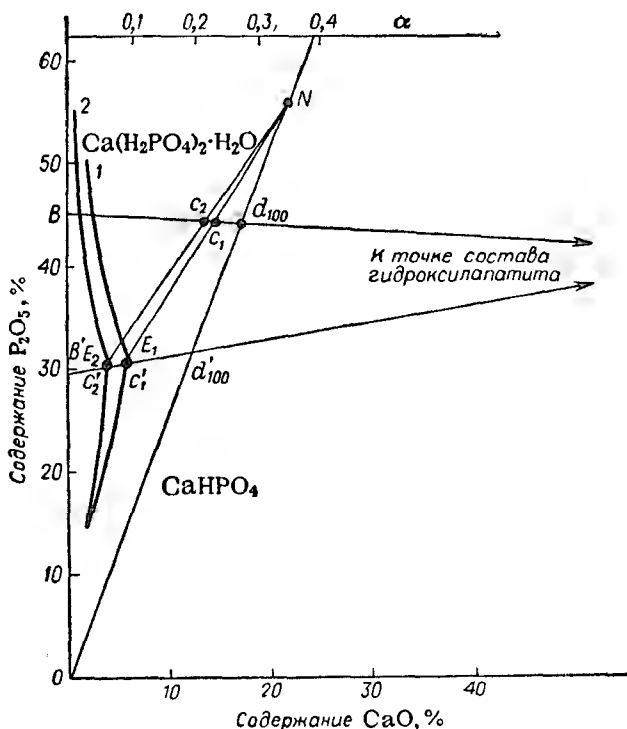


Рис. VII.3. Диаграмма для определения теоретической степени разложения фосфата при 60 °С стехиометрической нормой фосфорной кислоты концентрации 30 и 45%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащей 3%  $\text{MgO}$ .

Графо-аналитическим методом, изложенным в примере VII.3, находим значения теоретических степеней разложения.  
Разложение фосфата чистой кислотой, содержащей:

$$45\% \text{P}_2\text{O}_5 \quad A_r = \frac{Bc_1}{Bd_{100}} \cdot 100 = 81,6\%$$

$$30\% \text{P}_2\text{O}_5 \quad A_r = \frac{B^*c'_1}{B^*d'_{100}} \cdot 100 = 45\%$$

Разложение фосфата фосфорной кислотой, содержащей примесь фосфата магния:

$$45\% \text{ P}_2\text{O}_5 \quad A_n = \frac{Bc_2}{Bd_{100}} \cdot 100 = 69,8\%$$

$$30\% \text{ P}_2\text{O}_5 \quad A_r = \frac{B'c'_2}{B'a'_{100}} \cdot 100 = 22,0\%$$

Таким образом, теоретическая степень разложения фосфата 45%- и 30%-ной кислотой, содержащей фосфат магния, уменьшается на 11,8 и 23%.

**Пример VII.5.** Определить теоретическую степень разложения фосфата стехиометрической нормой 52%- и 30%-ной фосфорной кислотой, содержащей примеси фосфата алюминия, при мольном отношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,11$ . Температура 70 °С.

Данные по растворимости фосфата кальция в этих растворах приведены ниже:

содержание в растворе, %	$\text{P}_2\text{O}_5$									
растворимость фос- фата кальция, %	15	20	25	30	35	40	45	50	55	
CaO	2,00	3,11	3,95	4,81	4,92	3,35	2,05	1,15	0,65	

Изотермы растворимости фосфата кальция в фосфорной кислоте, содержащей примеси фосфата алюминия, приведены на рис. VII.4.

Теоретическая степень разложения фосфата фосфорной кислотой (в присутствии фосфата алюминия) равна, %:

$$52\% \text{ P}_2\text{O}_5 \quad A_r = \frac{Bc_2}{Bd_{100}} \cdot 100 = 85,5$$

$$30\% \text{ P}_2\text{O}_5 \quad A_r = \frac{B'c'_2}{B'a'_{100}} \cdot 100 = 37,8$$

При добавлении к фосфорной кислоте сильных кислот, например, азотной или соляной, увеличивается растворимость природных фосфатов и скорость их разложения. Данные о растворимости фосфата кальция в смешанных растворах фосфорной и азотной или фосфорной и соляной кислот при 70 °С и мольном отношении  $\text{HNO}_3(\text{HCl})/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,3$ , приведены ниже:

содержание в растворе, %	$\text{P}_2\text{O}_5$									
растворимость фос- фата кальция, %	15	20	25	30	35	40	45	50	55	
в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{HNO}_3$	5,45	6,28	6,76	7,22	7,35	6,07	5,10	4,08	3,72	
в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{HCl}$	5,29	6,03	6,51	7,00	7,09	5,83	4,77	3,82	3,43	

**Пример VII.6.** Сравнить величины теоретических степеней разложения природных фосфатов 52%-ной фосфорной кислотой и ее смесью с азотной кислотой, взятой в количествах, соответствующих: стехиометрической норме и 110% от стехиометрического количества. Процесс протекает в изотермических

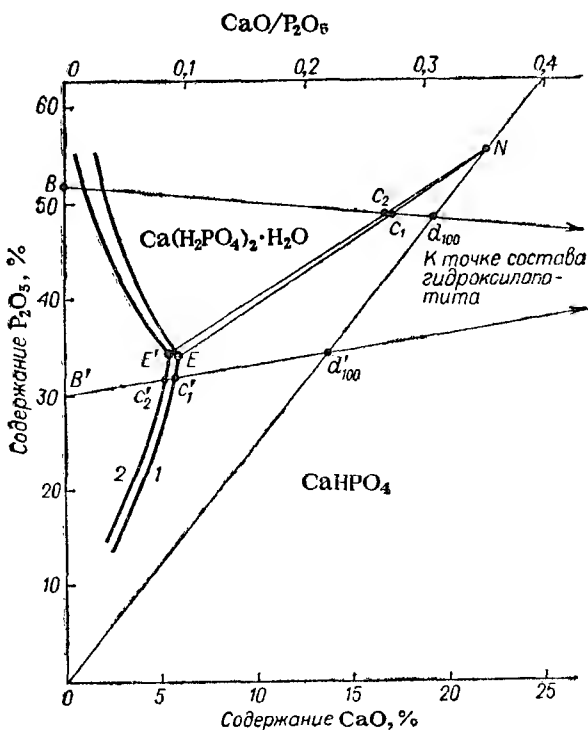


Рис. VII.4. Диаграмма для определения теоретической степени разложения фосфата фосфорной кислотой в присутствии фосфата алюминия.

условиях при 70 °С. В смеси мольное отношение  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,3$ .

*Решение.* По приведенным выше данным строим диаграмму растворимости фосфата кальция в фосфорной кислоте и в смеси ее с азотной (рис. VII.5).

На верхних шкалах рис. VII.5 указаны значения степеней нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты ( $Z_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ) и смеси кислот ( $Z_{\text{см}}$ ). Лучи  $0a$  и  $0a'$ , проведенные к этим шкалам из начала координат, геометрическое место точек, характеризующих полную нейтрализацию ионом кальция фосфорной кислоты или ее смеси с азотной кислотой при разложении апатита стехиометрической нормой кислот ( $0b$  и  $0b'$  — 110%-ной нормой кислот).

При заданных условиях теоретическая степень разложения фосфата  $A_T$  стехиометрической нормой фосфорной кислоты равна отношению отрезков  $Bc''$  и  $Bd_{100}$ , т. е. 88,2%; при количестве кислоты 110% от стехиометрической нормы  $A_T = Bc''/Bd_{110} \cdot 100 = 93,2\%$ . При взаимодействии апатита со смесью кислот в тех же

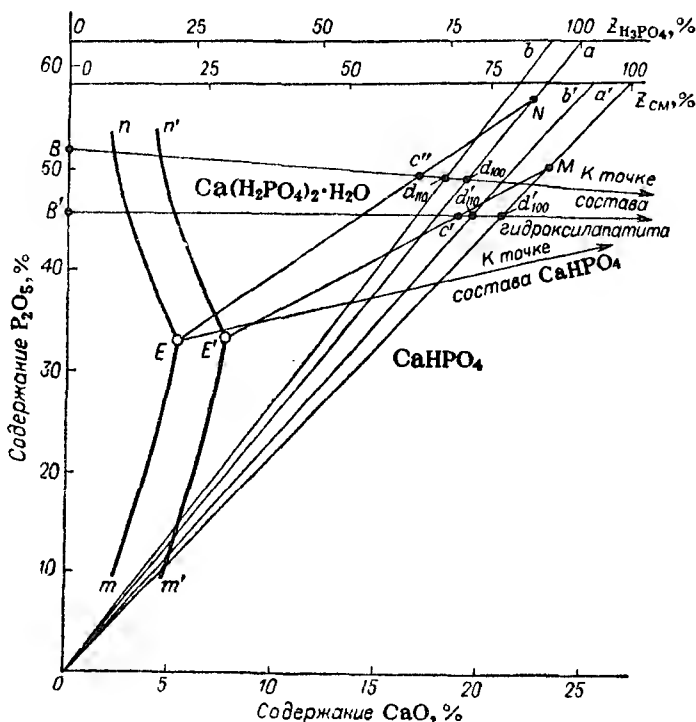


Рис. VII.5. Диаграмма для определения теоретической степени разложения фосфата смесью фосфорной и азотной кислот.

условиях теоретическая степень разложения фосфата стехиометрической нормой кислот  $A_T = B'c'/B'd'_{100} \cdot 100 = 88,5\%$ , а при 110%-ной норме  $A_T = \frac{B'c'}{B'd'_{110}} \cdot 100 = 93,3\%$ .

Таким образом, при замене части фосфорной кислоты эквивалентным количеством азотной (или соляной) теоретическая степень разложения природных фосфатов практически не изменяется. Однако скорость разложения фосфатов при добавке к фосфорной указанных сильных кислот существенно увеличивается. Поэтому, достигаемая на практике за одно и то же время степень разложения фосфатов смесями кислот, выше по сравнению со степенью разложения фосфатов только фосфорной кислотой.

Увеличение скорости, а также повышение теоретической степени разложения природных фосфатов фосфорной кислотой может

быть достигнуто добавлением к ней некоторых солей, например,  $KCl$ ,  $NH_4NO_3$  и др. Наибольший практический интерес представляет добавка к фосфорной кислоте хлористого калия, поскольку в этом случае конечный продукт представляет собой сложное фосфорно-калийное удобрение. Для определения теоретической степени разложения фосфатов в смешанном кислотном-солевом растворе необходимы сведения о растворимости в этих системах.

Данные о растворимости фосфатов кальция в системе  $CaO-P_2O_5-KCl-H_2O$  при  $60^\circ C$  приведены в табл. VII.1.

Таблица VII.1

Растворимость в системе  $CaO-P_2O_5-KCl-H_2O$  при  $60^\circ C$

Состав жидкой фазы, %				Состав твердой фазы
$P_2O_5$	$KCl$	$CaO$	$H_2O$	
16,7	14,4	3,79	65,11	$CaHPO_4, KCl$
19,8	13,9	4,40	61,90	$CaHPO_4, KCl$
23,0	13,6	4,85	58,55	$CaHPO_4, KCl$
26,3	11,4	4,80	57,50	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O, KCl$
29,2	10,6	4,52	55,68	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O, KCl$
32,7	10,2	4,00	53,10	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O, KCl$
36,2	10,3	3,60	48,90	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O, KCl$

**Пример VII.7.** Определить теоретическую степень разложения фосфата стехиометрической нормой фосфорной кислоты (40%, 45% и 50%  $P_2O_5$ ) в присутствии хлористого калия и без него. Температура процесса  $60^\circ C$ .

*Решение.* На основании данных о растворимости в системах  $CaO-P_2O_5-KCl-H_2O$  (табл. VII.1) и  $CaO-P_2O_5-H_2O$  при  $60^\circ C$  строим диаграмму для определения теоретической степени разложения фосфата (рис. VII.6), на которой  $A_1E_1B_1$  и  $A_2E_2B_2$  — изотермы растворимости в системах  $CaO-P_2O_5-KCl-H_2O$  и  $CaO-P_2O_5-H_2O$ . Все другие обозначения на диаграмме указаны на стр. 318 и сл.

Графо-аналитически по рис. VII.6 определяем теоретическую степень разложения фосфата фосфорной кислотой ( $A'_T$ ) и фосфорной кислотой в присутствии  $KCl$  ( $A''_T$ ).

При исходной концентрации фосфорной кислоты:

$$50\% P_2O_5 \quad A'_T = \frac{c_2B}{dB} \cdot 100 = 89\%; \quad A''_T = \frac{c_1B}{dB} \cdot 100 = 93,5\%$$

$$45\% P_2O_5 \quad A'_T = \frac{c'_2B'}{d'B'} \cdot 100 = 82,4\%; \quad A''_T = \frac{c'_1B'}{d'B'} \cdot 100 = 89\%$$

$$40\% P_2O_5 \quad A'_T = \frac{c''_2B''}{d''B''} \cdot 100 = 74,7\%; \quad A''_T = \frac{c''_1B''}{d''B''} \cdot 100 = 84,8\%$$

Как видно, добавление хлористого калия к фосфорной кислоте увеличивает теоретическую степень разложения фосфата. При этом, чем меньше концентрация кислоты, тем более различаются теоретические степени разложения фосфата фосфорной кислотой в присутствии KCl и без него.

Один из путей интенсификации фосфорнокислотного разложения фосфатов, нашедших применение на практике, — замена части фосфорной кислоты на серную. При этом повышается активность

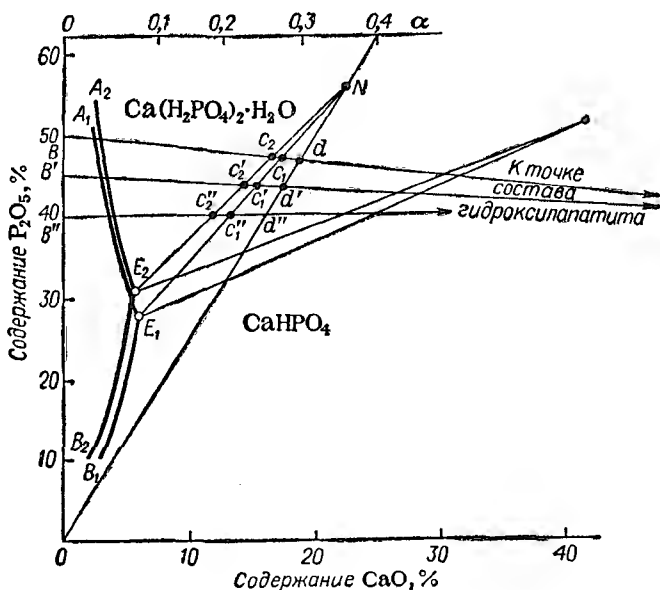


Рис. VII.6. Диаграмма для определения теоретической степени разложения фосфата фосфорной кислотой в отсутствие и присутствии хлористого калия.

ионов водорода в растворе и возрастает градиент концентрации по иону кальция в диффузионном слое у поверхности раздела фаз, что позволяет существенно ускорить разложение природных фосфатов и повысить степень их использования. Оптимально замещают 10—20% (масс. или мол.)  $H_3PO_4$ .

**Пример VII.8.** На сколько процентов увеличится теоретическая степень разложения апатита, если 10% (масс. или мол.)  $H_3PO_4$  в производстве двойного суперфосфата заменить на  $H_2SO_4$ . Первоначальное количество фосфорной кислоты соответствует стехиометрической норме по реакции образования монокальцийфосфата. Концентрация фосфорной кислоты равна 54%  $P_2O_5$ . Температура в камере 100 °С.

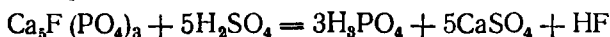
Теоретическая степень разложения апатита фосфорной кислотой в заданных условиях равна 83% (стр. 319).



*Решение.* Рассчитаем  $A_T$  при разложении апатита смесью кислот. Принимаем, что для разложения 100 масс. ч. апатитового концентрата (фторапатита) стехиометрическая норма фосфорной кислоты по реакции образования монокальцийфосфата  $[(3,5 \cdot 142)/504 \cdot 100 = 98]$  равна 98 масс. ч.  $P_2O_5$  или 136 масс. ч.  $H_3PO_4$ . По замене 10%  $H_3PO_4$  серной кислотой в смеси кислот содержится, масс. ч.:

$$H_2SO_4 \dots 13,6 \text{ и } H_3PO_4 \dots 136 - 13,6 = 122,4$$

Для расчета принимаем, что серная кислота реагирует с фторапатитом по реакции:



По этой реакции взаимодействует апатита

$$(13,6 \cdot 504)/(5 \cdot 98) = 14 \text{ масс. ч.}$$

где 504 — молекулярная масса апатита.

Образуется фосфорной кислоты:

$$\frac{13,6 \cdot 3 \cdot 98}{5 \cdot 98} \approx 8,2 \text{ масс. ч.}$$

В результате получаем систему, состоящую из  $100 - 14 = 86$  масс. ч. непрореагировавшего апатита;  $122,4 + 8,2 = 130,6$  масс. ч. фосфорной кислоты и некоторого количества инертного в этих условиях сульфата кальция.

Образовавшуюся систему условно можно рассматривать как исходную при взаимодействии апатита с фосфорной кислотой. Количество фосфорной кислоты в этом случае превышает стехиометрическую норму в расчете на образование  $Ca(H_2PO_4)_2$ ; оно равно

$$\frac{130,6 \cdot 100}{136 \cdot 86} \cdot 100 = 112\%$$

где 136 — стехиометрическая норма фосфорной кислоты, масс. ч.

По диаграмме на рис. VII.5 определяем степень разложения апатита в заданных условиях; она равна 90,5%. Следовательно, максимальное количество апатита, которое может прореагировать в этих условиях, составит:

$$(86 \cdot 90,5)/100 = 77,8 \text{ масс. ч.}$$

Учитывая, что 14 масс. ч. апатита прореагировало с серной кислотой, теоретическая степень разложения апатита смесью фосфорной и серной кислот в заданных условиях равна:

$$\frac{77,8 + 14}{100} \cdot 100 = 91,8\%$$

Таким образом, замена в производстве двойного суперфосфата камерным способом 10% фосфорной кислоты (взятой в стехиомет-

рическом количестве) на серную увеличивает теоретическую степень разложения апатита с 83 до 91,8%, т. е. на 8,8%.

**Пример VII.9.** Определить расход фосфорной кислоты, необходимой для разложения 100 кг фосфата, содержащего 26%  $P_2O_5$ , 41,8%  $CaO$ , 5,08%  $Me_2O_3$ . Концентрация в кислоте первого иона водорода (определенная титрованием с диметилгельбом) равна 0,712%.

*Решение.* По формуле (VII.1) находим:

$$x = \frac{100 [41,8/28 + (2 \cdot 5,08)/145 - 26,0/71]}{0,712} =$$

$$= \frac{100 (1,4929 + 0,0707 - 0,3662)}{0,712} = 168,07 \text{ кг} \approx 168,1 \text{ кг}$$

**Пример VII.10.** Рассчитать количество  $CaO$ , связанной в виде фторапатита и доломита в фосфорите Каратау, содержащем 27,5%  $P_2O_5$ , 2,5% фтора, 43,5%  $CaO$  и 3,6%  $MgO$ . (Можно допустить, что вся окись магния находится в форме доломита, и не учитывать  $MgO$ , содержащуюся в виде силикатов.)

Фторапатит  $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$  можно представить в виде  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ , а трехкальцевый фосфат  $Ca_3(PO_4)_2$  — в виде  $3CaO \cdot P_2O_5$ .

*Решение.* В 1000 кг сырья содержится, кг:

$CaO$ , связанной в виде  $Ca_3(PO_4)_2$  —

$$(275 \cdot 168)/142 = 325,35$$

$CaO$ , не связанной с фосфатом кальция  $435 - 325,35 = 109,65$

фосфата кальция  $Ca_3(PO_4)_2$   $(275 \cdot 310)/142 = 600$

Содержащемуся в сырье фтору (2F эквивалентны  $CaO$ ) соответствует кальция:

в пересчете на  $CaO$   $(25 \cdot 56)/38 = 36,84$  кг  $CaO$

в пересчете на  $CaF_2$   $(36,84 \cdot 78)/56 = 51,31$  кг  $CaF_2$   
 $[38,56$  и  $78$  — мольные массы  $F_2$ ,  $CaO$  и  $CaF_2$ ].

В 1000 кг сырья содержится, кг:

фторапатита  $600 + 51,31 = 651,31$

доломита  $(36 \cdot 184,3)/40,3 = 164,63$

$[184,3$  и  $40,3$  — молекулярные массы  $CaMg(CO_3)_2$  и  $MgO$ ].

Количество  $CaO$ , связанной в виде доломита:

$$(164,63 \cdot 56) 184,3 \approx 50,0 \text{ кг.}$$

Следовательно, из 435 кг  $CaO$ , содержащихся в 1000 кг сырья, находится, кг:

в составе фторапатита  $325 + 36,84 = 361,84$

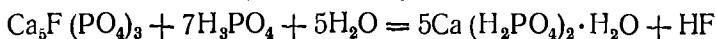
в составе доломита 50

в виде карбоната, силикатов и др.  $435 - (361,84 + 50) = 23,16$

**Пример VII.11.** На 1000 кг двойного суперфосфата расходуется 366,7 кг фосфорной кислоты (в расчете на  $P_2O_5$ ) и 349,1 кг апати-

тогового концентрата. Определить избыток кислоты на 100 кг апатитового концентрата по сравнению со стехиометрическим ее количеством.

*Решение.* Согласно уравнению реакции



теоретический расход фосфорной кислоты на 100 кг апатита составляет

$$\frac{7 \cdot 142 \cdot 100}{2 \cdot 504} = 98,6 \text{ кг } \text{P}_2\text{O}_5$$

где 142 и 504 — молекулярные массы  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ .

Фактический расход кислоты на 100 кг апатитового концентрата равен

$$(100 \cdot 366,7) / 349,1 = 105,04 \text{ кг } \text{P}_2\text{O}_5$$

Следовательно, применяемый избыток кислоты составляет

$$\frac{105,04 - 98,6}{98,6} \cdot 100 = 6,5\%$$

**Пример VII.12.** Составить баланс получения двойного суперфосфата камерным способом.

Исходные данные:

применяется упаренная кислота (54%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ); на 1000 кг продукта расходуется фосфорной кислоты 366,7 кг (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ); 349,1 кг апатитового концентрата и 3 кг добавляемого к нему известняка (95%  $\text{CaCO}_3$ );

содержание фтора в фосфорной кислоте равно 0,3%; в апатитовом концентрате 3%; выделение фтора в газовую фазу составляет 15% от общего его количества;

в камерном процессе выделяется 2 кг водяного пара; при обработке суперфосфата на 100 кг апатита выделяется 1,5 кг  $\text{H}_2\text{O}$ ; степень разложения апатита 80%.

Продукт нейтрализуют известняком (95%  $\text{CaCO}_3$ ) до содержания 1% свободной  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; степень использования известняка 70%.

Расчет ведем применительно к 100 кг апатитового концентрата.

*Решение.*

**П р и х о д м а т е р и а л о в**

На 100 кг апатитового концентрата расходуется фосфорной кислоты, кг:

$$100\% \text{-ной } (100 \cdot 366,7) / 349,1 = 105,04 \approx 105$$

$$54\% \text{-ной } 105,04 / 0,54 = 194,52$$

Исходная кислота содержит фтора:  $194,52 \cdot 0,003 = 0,58$  кг.

Общее содержание фтора в пульпе:  $0,58 + 3 = 3,58$  кг.

Всего поступает реагентов в смеситель (фосфорной кислоты, апатита и известняка):

$$194,52 + 100 + 3,0 = 297,52 \text{ кг}$$

## Расход материалов

При смешении выделяется следующее количество газов и водяного пара, кг:

$$\text{вся двуокись углерода в количестве } (3 \cdot 0,95 \cdot 44) / 100 = 1,25$$

$$15\% \text{ фтора, содержащегося в пульпе, т. е. } 3,58 \cdot 0,15 = 0,54$$

[в пересчете на  $\text{SiF}_4$  это составит  $0,54(104/76) = 0,74$ ]  
водяного пара 2

Общее количество выделившихся газов и пара:

$$1,25 + 0,74 + 2 = 3,99 \text{ кг} \approx 4,0 \text{ кг}$$

Таким образом, из смесителя поступает в камеру пульпы:

$$297,52 - 3,99 = 293,53 \text{ кг}$$

При транспортировании и перелопачивании суперфосфата происходит дополнительное выделение водяного пара в количестве 1,5 кг. Следовательно, после дообработки продукта будет на складе:

$$293,53 - 1,5 = 292,03 \text{ кг} \approx 292 \text{ кг}$$

Полученный перелопаченный продукт имеет следующие качественные показатели:

$$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ}} \frac{105,04 + 39,4}{292} \cdot 100 = 49,47\%$$

Массовое содержание в продукте усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  при степени разложения сырья 80%

$$39,4 \cdot 0,8 + 105,04 = 136,56 \text{ кг}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв}} \frac{136,56}{292} \cdot 100 = 46,77\%$$

На разложение 80 кг апатита израсходовано фосфорной кислоты в виде  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

$$\frac{80 \cdot 35 \cdot 142}{504} = 78,89 \text{ кг}$$

Осталось  $\text{P}_2\text{O}_5$  в свободном (не связанном) виде

$$105,04 - 78,89 = 26,15 \text{ кг}$$

а содержание  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{своб}}$  в продукте равно:

$$\frac{26,15}{292} \cdot 100 = 8,96\%$$

Израсходовано воды на реакцию образования двойного суперфосфата (стр. 300):

$$\frac{80 \cdot 5 \cdot 18}{504} = 14,29 \text{ кг}$$

54 %-ная кислота содержит, %:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad \frac{2 \cdot 98 \cdot 54}{142} = 74,54$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 100 - 74,54 = 25,46$$

С кислотой поступает воды:  $194,52 \cdot 0,2546 = 49,52$  кг

Количество гигроскопической влаги в продукте

$$\frac{49,52 - 14,29 - 2 - 1,5}{292} \cdot 100 = 10,87\%$$

где 2 и 1,5 — количество выделившегося водяного пара в процессе смешения реагентов и перелопачивания суперфосфата.

Общее содержание влаги в продукте с учетом кристаллизационной воды:

$$\frac{49,52 - 2 - 1,5}{292} \cdot 100 = 15,76\%$$

Продукт содержит фтора:

$$\frac{3,58 - 0,54}{292} \cdot 100 = 1,04\%$$

Составляем материальный баланс получения нейтрализованного продукта:

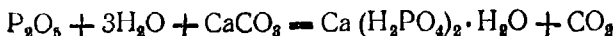
Приход	кг	Расход	кг
апатит . . . . .	100	двойной суперфосфат . . . . .	292,03
кислота (54% $\text{P}_2\text{O}_5$ ) . . . . .	194,52	выделившиеся пары и газы	
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	3	(0,74 + 1,25 + 2 + 1,5)	5,49
Всего . . . . .		Всего . . . . .	
	297,52		297,52

Определим количество известняка, необходимого для нейтрализации  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{своб}}$ . Общее содержание в продукте  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{своб}}$  до нейтрализации составляет 26,15 кг. После нейтрализации (в расчете на массу суперфосфата до его нейтрализации с последующим уточнением):

$$292,03 \cdot 0,01 = 2,92 \text{ кг}$$

Количество нейтразуемой  $\text{P}_2\text{O}_5$ :  $26,15 - 2,92 = 23,23$  кг

Количество известняка, необходимое для нейтрализации, согласно реакции



равно:

$$(23,23 \cdot 100) / 142 = 16,36 \text{ кг}$$

С учетом степени использования  $\text{CaCO}_3$  (70%) и содержания  $\text{CaCO}_3$  в известняке (95%), требуемое количество известняка равно:

$$16,36 / (0,7 \cdot 0,95) = 24,60 \text{ кг}$$

При этом выделится  $\text{CO}_2$ :  $(16,36 \cdot 44)/100 = 7,20$  кг.

Выход готового нейтрализованного продукта

$$292,03 + 24,60 - 7,20 = 309,43 \text{ кг}$$

а с учетом  $\sim 1\%$  потерь (при транспортировке и отгрузке):

$$309,43 - 3 = 306,43 \text{ кг}$$

Качество готового нейтрализованного двойного суперфосфата, %:

$$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}} \frac{105,04 + 39,4}{309,43} \cdot 100 = 46,68$$

$$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}} \frac{39,4 \cdot 0,8 + 105,04}{309,43} \cdot 100 = 44,13$$

$$\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб}} \frac{2,92}{309,43} \cdot 100 = 0,94$$

$$\text{общая влажность продукта} \frac{49,52 - 2 - 1,5}{309,43} \cdot 100 = 14,87$$

$$\text{содержание фтора в продукте} \frac{3,58 - 0,54}{309,43} \cdot 100 = 0,98$$

Составляем сводный материальный баланс:

Приход	кг	Расход	кг
апатит . . . . .	100	двойной суперфосфат . . . . .	309,43
фосфорная кислота . . . . .	194,52	выделившиеся пары и газы	
известняк (3 + 24,60) . . . . .	27,60	(0,74 + 1,25 + 2 + 1,5 +	
		+ 7,20) . . . . .	12,69
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	322,12	Всего . . . . .	322,12

**Пример VII.13.** Составить материальный расчет производства двойного суперфосфата из неупаренной фосфорной кислоты (схема 3, стр. 317).

**Исходные данные**

в качестве вторичного фосфата используют фосфорит, содержащий 21,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2,15% фтора, 4,25%  $\text{CO}_2$  и 10,5%  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ; экстракционная кислота (32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) содержит 1,92% фтора и 7,5 кг/м<sup>3</sup> гипса;

на 100 кг фосфоритной муки расходуется 75 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащегося в фосфорной кислоте;

выход ненейтрализованного суперфосфата на 100 кг фосфоритной муки составляет 210 кг (без учета золы, вносимой топливом при сушке, и гипса, содержащегося в фосфорной кислоте);

состав ненейтрализованного продукта:  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  — 45,3%;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$  — 44,7%;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб}}$  — 7%; степень использования фосфорита 94%;

отношение ретура к ненейтрализованному продукту 4 : 1;  
степень выделения в газовую фазу: фтора — 22%,  $\text{CO}_2$  — 100%;  
испаряется воды (при смешении) 1,7 кг на 100 кг фосфорита;  
гранулометрический состав продукта: +4 мм — 34%; —4 —  
+1 мм — 53% и —1 мм — 13%;

нейтрализацию производят известняком до содержания 4%  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{своб}}$ ; степень использования известняка, содержащего 95%  $\text{CaCO}_3$ , составляет 70%;

количество золы, вносимой в продукт при сушке, 20% от содержания его в топливе, что составляет 2,59 кг на 100 кг фосфорита;

механические потери 1%.

Расчет составляет на 100 кг вторичного фосфата.

*Решение.*

С м е ш е н и е и п о л у ч е н и е п у л ь п ы

Для проведения реакции необходимо фосфорной кислоты (32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ):

$$75/0,32 = 234,38 \text{ кг}$$

В этом количестве кислоты содержится гипса:

$$(234,38 \cdot 7,5)/1320 = 1,33 \text{ кг}$$

(1320 — плотность кислоты,  $\text{кг/м}^3$ ).

Следовательно, необходимая масса кислоты:  $234,38 + 1,33 = 235,71$  кг.

Общая масса, поступающая на смешение:  $235,71 + 100 = 335,71$  кг.

При взаимодействии фосфорной кислоты с фосфоритом испаряется  $\text{H}_2\text{O}$  1,7 кг и выделяется вся  $\text{CO}_2$ , т. е. 4,25 кг. Следовательно, количество пульпы, полученной при смешении реагентов и поступающей на смешение с ретуrom, составляет:

$$335,71 - 1,7 - 4,25 = 329,76 \text{ кг}$$

С м е ш е н и е п у л ь п ы с р е т у р о м и с у ш к а

В процессе сушки при условии пренебрежения выделением фтора при получении пульпы выделяется фтора:

$$(234,38 \cdot 0,0192 + 100 \cdot 0,0215) \cdot 0,22 = 1,46 \text{ кг}$$

В пересчете на  $\text{SiF}_4$  это составляет:

$$1,46 (104/76) = 2,0 \text{ кг}$$

Выход готового продукта с учетом гипса, содержащегося в кислоте (без учета золы топлива), равен:

$$210 + 1,33 = 211,33 \text{ кг}$$

[210 и 1,33 — выход суперфосфата и количество гипса, поступающего с фосфорной кислотой (см. выше)].

В процессе сушки выделяется воды:  $329,76 - 211,38 - 2,0 = 116,43$  кг.

Это соответствует объему образующегося водяного пара, равному при н. у.  $144,9$  м<sup>3</sup>.

Количество ретура, подаваемого на смешение с пульпой:  $211,33 \cdot 4 = 845,32$  кг.

Общее количество материала, направляемое в смеситель-гранулятор:

$$329,76 + 845,32 = 1175,08 \text{ кг}$$

Содержание влаги в поступающем материале, удаляемой при сушке:

$$(116,43/1175,08) \cdot 100 = 9,91\%$$

Количество материала, выходящего из сушильного барабана без учета золы:

$$211,33 + 845,32 = 1056,65 \text{ кг}$$

Р а с с е в и д р о б л е н и е

Из сушильного барабана на рассев поступает:

$$213,92 + 845,32 = 1059,24 \text{ кг}$$

Здесь:  $213,92 = 211,33 + 2,59$ , где  $2,59$  — количество золы (см. выше).

Содержание отдельных фракций в рассеянном материале, кг:

частиц с размерами  $> 4$  мм  $1059,24 \cdot 0,34 = 360,14$

частиц с размерами  $> 1$  и  $< 4$  мм  $1059,24 \cdot 0,53 = 561,40$

частиц с размерами  $< 1$  мм  $1059,24 \cdot 0,13 = 137,70$

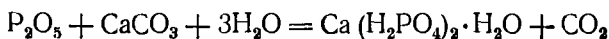
Количество материала, поступающего на дробление, равно  $360,14$  кг.

Н е й т р а л и з а ц и я д в о й н о г о с у п е р ф о с ф а т а

Необходимо нейтрализовать \*  $P_2O_5_{\text{своб}}$ :

$$210 \cdot (0,07 - 0,04) = 6,3 \text{ кг}$$

Согласно реакции



для нейтрализации необходимого известняка:

$$(6,3 \cdot 100)/142 = 4,44 \text{ кг}$$

---

\* Расчет производим при допущении, что остаточное содержание  $P_2O_5_{\text{своб}}$  относится к ненейтрализованному материалу. В действительности количество нейтрализованного суперфосфата больше и, следовательно, содержание  $P_2O_5_{\text{своб}}$  в продукте будет несколько меньше 4%.



При нейтрализации выделится  $\text{CO}_2$ :

$$\frac{6,3 \cdot 44 \cdot 100}{142 \cdot 100} = 1,95 \text{ кг}$$

Расход известняка в натуре с учетом содержания в нем  $\text{CaCO}_3$  и степени его использования:

$$4,44 / (0,7 \cdot 0,95) = 6,68 \text{ кг}$$

Выход готового продукта:

$$213,92 + 6,68 - 1,95 = 218,65 \text{ кг}$$

Состав продукта, %:

$$\text{P}_2\text{O}_{\text{бобщ}} \frac{(75 + 21,6)}{218,65} \cdot 100 = 44,18$$

$$\text{P}_2\text{O}_{\text{був}} \frac{(75 + 21,6 \cdot 0,94)}{218,65} \cdot 100 = 43,59$$

Выход готового продукта с учетом 1% потерь:

$$218,65 / 1,01 = 216,48 \text{ кг}$$

**Пример VII.14.** Используя данные предыдущего примера, произвести тепловой расчет барабанной печи для сушки двойного суперфосфата и определить расход топочных газов и угля, если 1 кг угля при сжигании образует 11,11 м<sup>3</sup> (при н. у.) топочных газов. Содержание золы в угле 23,5%. Начальная температура топочных газов 500 °С, а конечная 150 °С. В топочных газах, поступающих на сушку, содержится 6% (об.) водяных паров. Температура поступающей в барабан пульпы 90 °С, ретур — 70 °С.

*Решение.*

**Приход теплоты**

Пульпа и ретур вносят:

$$Q_1 = 329,76 \cdot 2,428 \cdot 90 + 845,32 \cdot 1,256 \cdot 70 = 146\,380 \text{ кДж}$$

где 329,76 и 845,32 — количества пульпы и ретура (стр. 335);

2,428 — теплоемкость пульпы, кДж/(кг·К);

70 — температура ретура, °С;

1,256 — теплоемкость двойного суперфосфата, кДж/(кг·К).

Теплоту, вносимую дымовыми газами  $Q_2$ , определяем по разности между расходом теплоты и теплотой, вносимой пульпой и ретуrom.

**Расход теплоты**

Из сушильного барабана с выгружаемым материалом, имеющим температуру 90 °С, уходит:

$$Q'_1 = 1055,65 \cdot 1,256 \cdot 90 = 119,399 \text{ кДж} \approx 119,4 \text{ МДж}$$

где 1056,65 — количество выгружаемого из барабана материала (стр. 335);

1,256 — средняя теплоемкость материала, кДж/(кг·К).

На испарение воды и нагревание паров ее до 130 °С тратится

$$Q_2' = 116,43 \cdot 2721,84 = 316\,904 \text{ кДж} \approx 316,9 \text{ МДж}$$

где 116,43 — количество воды, испаряемой при сушке, кг;

2721,84 — энтальпия водяных паров при 130 °С, кДж/кг.

Общий расход теплоты с учетом 5%-ных теплопотерь в окружающую среду составляет:

$$Q_{\text{расх}} = (119\,399 + 316\,904) \cdot 1,05 = 458\,118 \text{ кДж} \approx 458,1 \text{ МДж}$$

Количество теплоты, которое необходимо подвести с топочными газами:

$$Q_2 = Q_{\text{расх}} - Q_1 = 458\,118 - 146\,380 = 311\,738 \text{ кДж} \approx 311,7 \text{ МДж}$$

Расход топочных газов при средней теплоемкости их в интервале 100—700 °С, равной 1,361 кДж/(кг·К):

$$\frac{311\,738}{(500 - 130) \cdot 1,361} = 619,1 \text{ м}^3$$

Расход угля:  $619,1/11,11 = 55,72 \text{ кг}$

Количество золы, вносимой топочными газами в продукт

$$55,72 \cdot 0,235 \cdot 0,2 = 2,62 \text{ кг}$$

где 0,235 — содержание золы в топливе, масс. доли;

0,2 — принимаемая степень уноса золы топочными газами при сжигании топлива, масс. доли.

Количество паров воды в топочных газах, подаваемых на сушку:

$$619,1 \cdot 0,06 = 37,15 \text{ м}^3 \text{ или } 29,85 \text{ кг}$$

Количество паров воды в газе, выходящем из сушильного барабана:

$$144,89 + 37,15 = 182,04 \text{ м}^3 \text{ или } 146,28 \text{ кг}$$

**Пример VII.15.** Определить:

объем и число реакторов-смесителей для обработки по схеме 3 (стр. 317) кислотой (32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) фосфоритной муки, содержащей 21,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 4,25%  $\text{CO}_2$ ;

количество испаряющейся воды при взаимодействии реагентов; часовое количество пара с давлением  $3,9 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (4 атм), которое необходимо затратить для подогрева пульпы до 95 °С.

Исходные данные:

расход фосфорной кислоты (в расчете на 100%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) составляет 7403,7 кг/ч; кислота содержит 7,5 кг/м<sup>3</sup> фосфогипса. Норма расхода фосфорной кислоты равна 75 кг (100%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) на 100 кг фосфоритной муки;

температура поступающей кислоты и фосфоритной муки 30 °С; время пребывания пульпы в смесителе при 95 °С равно 15 мин; полученный ненейтрализованный продукт содержит 7%  $P_2O_5$ <sub>своб</sub>; выход ненейтрализованного продукта равен 2,1 масс. ч. на 1 масс. ч. фосфорита.

*Решение.* Определяем вначале часовое количество перерабатываемых материалов. На смешение с фосфоритной мукой поступает кислоты:

$$7403,7/0,32 = 23136,6 \text{ кг/ч}$$

Она содержит фосфогипса:

$$(23136,6 \cdot 7,5)/1320 = 131,46 \text{ кг}$$

(1320 — плотность фосфорной кислоты, кг/м<sup>3</sup>).

Следовательно, с учетом фосфогипса количество кислоты будет:

$$23136,6 + 131,46 = 23268,06 \text{ кг/ч}$$

Количество фосфоритной муки, подаваемой в смесители  $(7403,7 \cdot 100)/75 = 9871,60 \text{ кг/ч}$ .

**Объем и число реакторов-смесителей**

В смесители поступает материала (плотность пульпы 1,550 кг/м<sup>3</sup>):

$$23268,06 + 9871,60 = 33139,66 \text{ кг или } 21,38 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Если реакторов-смесителей шесть, то объем каждого из них:

$$\frac{21,38 \cdot 15}{6 \cdot 60 \cdot 0,66} = 1,35 \text{ м}^3 \approx 1,4 \text{ м}^3$$

(0,66 — коэффициент заполнения реактора-смесителя).

**Количество испаряющейся в реакторах воды**

Воспользуемся формулой

$$n = k(P - P') = 2 \cdot 10^{-4} (80 - 1,60) \cdot 10^3 = 15,8 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$$

где  $k$  — коэффициент, зависящий от природы жидкости (в данном случае  $k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}$ ;

$P$  — давление паров воды над раствором  $80 \cdot 10^3 \text{ Па}$  (600 мм рт. ст.);

$P'$  — парциальное давление паров воды в воздухе  $1,60 \cdot 10^3 \text{ Па}$  (12 мм рт. ст.).

Общее количество испарившейся воды для шести реакторов-смесителей составит:

$$6 \cdot 15,80 \cdot 1,77 = 167,8 \text{ кг}$$

(1,77 м<sup>2</sup> — поверхность испарения при диаметре реактора 1,5 м).

Количество испарившейся воды на 100 кг фосфоритной муки:

$$(167,8 \cdot 100)/9871,6 = 1,70 \text{ кг}$$

## Часовое количество греющего пара

Вычисления проводим на основании теплового баланса

Приход теплоты (часовой).

Фосфорная кислота и фосфоритная мука вносят:

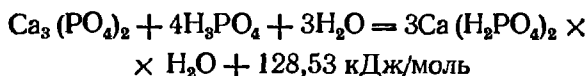
$$Q_1 = 30 (23268,06 \cdot 3,014 + 9871,6 \cdot 1,256) = 2\,103\,898 + 371\,962 = \\ = 2\,465\,860 \text{ кДж} \approx 2475,9 \text{ МДж}$$

[3,014 и 1,256 — теплоемкости фосфорной кислоты и фосфорита, кДж/(кг·К)].

В результате химической реакции выделяется теплота

Для определения ее количества условно принимаем, что при взаимодействии фосфорита с кислотой протекают:

реакция связывания трикальцийфосфата —



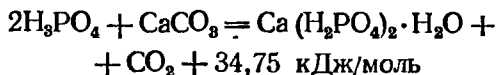
теплота которой 128,53 кДж выделяется при стехиометрических количествах реагирующих вещества (4H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и т. д.); в расчете на 1 моль P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> тепловой эффект реакции —

$$128,53/2 = 64,2 \text{ кДж/моль}$$

а в расчете на 1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составит —

$$(64,27 \cdot 1000)/142 = 452,6 \text{ кДж/кг}$$

реакция нейтрализации фосфорной кислоты карбонатом кальция —



в расчете на 1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получим:

$$(34,75 \cdot 1000)/142 = 244,72 \text{ кДж/кг}$$

Согласно заданию, в реакторы поступает фосфорная кислота содержащая 7403,7 кг/ч P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Количество свободной P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ненейтрализованном продукте при содержании в нем 70% P<sub>2</sub>O<sub>5,своб</sub>:

$$2,1 \cdot 9871,6 \cdot 0,07 = 1451,12 \text{ кг/ч}$$

(2,1 — выход продукта на 1 масс. ч. фосфоритной муки).

По реакции нейтрализации выделяется CO<sub>2</sub>:

$$9871,6 \cdot 0,0425 = 419,54 \text{ кг/ч}$$

На это CO<sub>2</sub> необходимо P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

$$(419,54 \cdot 142)/44 = 1353,97 \text{ кг/ч} \approx 1354 \text{ кг/ч}$$

Следовательно, для взаимодействия с фосфоритом необходимо  $P_2O_5$ :

$$7403 - 1451,12 - 1353,97 = 4598,61 \text{ кг/ч}$$

Суммарное количество теплоты, выделяющейся по обоим реакциям:

$$Q_2 = 4598,61 \cdot 452,60 + 1353,97 \cdot 244,72 = \\ = 2\,412\,674 \text{ кДж/ч} \approx 2412,7 \text{ МДж/ч}$$

Общий приход теплоты составит (без учета тепла, вносимого греющим паром):

$$Q_{\text{прих}} = 2\,475\,860 + 2\,412\,674 = 4\,888\,534 \text{ кДж/ч} \approx 4885,5 \text{ МДж/ч}$$

**Расход теплоты (часовой)**

С испарившейся водой из реакционной массы уходит:

$$Q'_1 = 167,80 \cdot 2658,62 = 446\,116 \text{ кДж/ч} \approx 446,1 \text{ МДж/ч}$$

(2658,62 — энтальпия водяного пара при 95 °С, кДж/кг).

Теплота, уносимая уходящей пульпой

$$Q'_2 = 32552,32 \cdot 2,261 \cdot 95 = 6\,992\,076 \text{ кДж/ч} \approx 6992,1 \text{ МДж/ч}$$

[32552,32 = 33139,66 — 419,54 — 167,80 — количество уходящих материалов из смесителей, равное разности между поступающими материалами и количеством выделившихся в газовую фазу  $CO_2$  и водяных паров; 2,261 — теплоемкость пульпы, кДж/(кг·К)].

Теплоту дегидратации фосфорной кислоты мы не учитываем из-за ее малости. Кроме того, теплота, уносимая с пульпой, вычислена по ее температуре, которая и определяется тепловым эффектом реакции.

Суммарный расход теплоты:

$$Q'_{\text{расх}} = 446\,116 + 6\,992\,076 = 7\,438\,192 \text{ кДж/ч} \approx 7438,2 \text{ МДж/ч}$$

С учетом 5%-ных теплопотерь общий расход равен:

$$Q_{\text{расх}} = 7\,438\,192 \cdot 1,05 = 7\,810\,102 \text{ кДж/ч} \approx 7810,1 \text{ МДж/ч}$$

Теплота, которую необходимо подвести с паром, равна разности между расходом и приходом:

$$7\,810\,102 - 4\,888\,534 = 2\,921\,568 \text{ кДж/ч} \approx 2921,6 \text{ МДж/ч}$$

Часовой расход пара с давлением 4 атм (подаваемого в обогревающую рубашку) без охлаждения образующегося конденсата составит:

$$2\,921\,568/2135,27 = 1368,2 \text{ кг/ч}$$

[2135,27 — теплота конденсации пара при 144 °С (4 атм или  $3,9 \cdot 10^5$  Па), кДж/кг].

**Пример VII.16.** Вычислить количество известняка, необходимое для нейтрализации гранулированного и отсеянного произ-

водственного двойного суперфосфата, и определить качество получаемого готового продукта.

Исходные данные:

на нейтрализацию поступает продукт из сушильного барабана после классификации его по крупности;

выход ненейтрализованного двойного суперфосфата составляет 268,9 кг на 100 кг апатитового концентрата, содержащего 39,4%  $P_2O_5$ . Общее количество  $P_2O_5$ <sub>своб</sub> в нем 9,7 кг; нейтрализация производится до содержания  $P_2O_5$ <sub>своб</sub>, равного 2%;

расход фосфорной кислоты (26,5%  $P_2O_5$ ) составляет 361,8 кг на 100 кг апатитового концентрата; степень использования  $P_2O_5$  апатитового концентрата 93,7%;

сушка производится в присутствии ретурна готового продукта, количество которого составляет 1189 кг на 100 кг апатитового концентрата;

фракционный состав материала после отсева следующий: частиц крупнее 4 мм 34%; частиц с размерами 1—4 мм 53%; мельче 1 мм 13%.

Расчет ведем на 100 кг апатитового концентрата.

*Решение.*

Выходит материала из сушильного барабана:  $1189 + 268,9 = 1457,9$  кг.

Количество материала по фракциям, в кг:

$$\text{частиц с размерами } >4 \text{ мм} \quad 1457,9 \cdot 0,34 = 495,69$$

$$\text{частиц с размерами } >1 \text{ и } <4 \text{ мм} \quad 1457,9 \cdot 0,53 = 772,69$$

$$\text{частиц с размерами } <1 \text{ мм} \quad 1457,9 \cdot 0,13 = 189,52$$

Количество материала, поступающего на дробление:

$$495,69 + 772,64 - 268,9 = 999,48 \text{ кг}$$

(268,9 — количество продукта, поступающего на нейтрализацию, кг).

Рассчитаем процесс нейтрализации продукта до содержания 2%  $P_2O_5$ <sub>своб</sub> при степени использования известняка 70%.

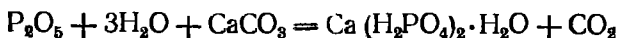
Общее содержание  $P_2O_5$ <sub>своб</sub> до нейтрализации 9,7 кг.

Содержание  $P_2O_5$ <sub>своб</sub> в продукте (в расчете на его массу до нейтрализации):

$$268,9 \cdot 0,02 = 5,38 \text{ кг}$$

Количество нейтразуемого  $P_2O_5$ :  $9,7 - 5,38 = 4,32$  кг

Расход  $CaCO_3$  согласно реакции



$$(4,32 \cdot 100) / 142 = 3,04 \text{ кг}$$

Расход известняка с учетом степени использования и содержания  $CaCO_3$  в известняке (95%):

$$3,04 / (0,7 \cdot 0,95) = 4,57 \text{ кг}$$

При нейтрализации выделяется  $\text{CO}_2$ :

$$(4,32 \cdot 44) / 142 = 1,34 \text{ кг}$$

Выход готового продукта:

$$268,9 + 4,57 - 1,34 = 272,13 \text{ кг}$$

а с учетом 1% потерь 269,41 кг.

Устанавливаем качество готового продукта.

Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$ \_{общ} определяется по количеству  $\text{P}_2\text{O}_5$  в исходной фосфорной кислоте и апатитовом концентрате:

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ в исходной фосфорной кислоте } 361,8 \cdot 0,265 = 95,88 \text{ кг,}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ в апатитовом концентрате } 100 \cdot 0,394 = 39,4$$

$$\text{P}_2\text{O}_5\text{_{общ}} \frac{95,88 + 39,4}{272,13} \cdot 100 = 49,71 \%$$

Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$ \_{усв} при степени использования апатита 93,7%:

$$\frac{95,88 + 39,4 \cdot 0,937}{272,13} \cdot 100 = 48,80 \%$$

## § 2. ПРОСТОЙ СУПЕРФОСФАТ

Производство простого суперфосфата состоит из следующих технологических этапов:

смешивание апатитового концентрата или фосфоритной муки с серной кислотой;

вызревание суперфосфатной массы в камерах;

складское дозревание камерного суперфосфата;

нейтрализация остаточной кислотности, гранулирование и, в некоторых случаях, сушка;

охлаждение, затаривание и отправка потребителю.

Количество серной кислоты (моногидрата), рассчитанное по уравнениям реакций взаимодействия ее с составными частями фосфатного сырья в предположении, что реакции протекают полностью, называется стехиометрической нормой серной кислоты. Практическую норму с учетом применяемого избытка кислоты выражают в процентах от стехиометрической или в масс. частях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 100 масс. ч. фосфата.

Стехиометрическое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приходящееся на 1 масс. ч.  $\text{P}_2\text{O}_5$  апатита в соответствии с уравнением



составляет:

$$3,5M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 1,5M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 343/213 = 1,61 \text{ масс. ч.}$$

Стехиометрическую норму серной кислоты для разложения фосфоритов рассчитывают, используя следующие коэффициенты, отнесенные к 1 масс. ч. соответствующих окислов:

$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	1,61	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,61
$\text{CO}_2$ . . . . .	2,23	$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,96

Расход серной кислоты с концентрацией  $a$  %  $H_2SO_4$  при норме ее  $n$  масс. ч. на 100 масс. ч. фосфата равен:

$$G_k = \frac{n}{a} \cdot 100 \text{ масс. ч.}$$

Количество воды, вводимой с серной кислотой  $G_{H_2O}$ , определяют следующим образом:

$$G_{H_2O} = \frac{n}{a} \cdot 100 - n$$

Вес суперфосфата, полученного из 100 масс. ч. фосфата:

$$G_c = 100 + n + (1 - x) \left( \frac{n}{a} \cdot 100 - n \right) - y$$

Здесь  $x$  — масс. доля воды, испарившейся при смешении реагентов, схватывании пульпы и камерном вызревании;  $y$  — количество выделившегося в газовую фазу четырехфтористого кремния, масс. ч.

По средним данным можно принять  $x = 0,25$  и  $y = 1,7$  (при содержании в фосфате 3,1% фтора и улетучивании 40% его).

Тогда:

$$G_c = 100 + n + 0,75 \left( \frac{n}{a} \cdot 100 - n \right) - 1,7 = 98,3 + 0,25n + \frac{75n}{a}$$

Выход суперфосфата в масс. ч. на 1 масс. ч. фосфата:

$$A = \frac{G_c}{100} = \frac{98,3 + 0,25n + 75 \cdot n/a}{100}$$

Выход суперфосфата по аналитическим данным определяют по формуле

$$A = C_\phi / C_c \quad (\text{VII.2})$$

где  $C_\phi$  и  $C_c$  — содержание общей  $P_2O_5$  в исходном фосфате и в полученном суперфосфате.

За коэффициент разложения сырья  $K$  принимают отношение усвояемой части  $P_2O_5$  к общему содержанию  $P_2O_5$  в продукте (в %):

$$K = (C_{уcв} / C_{общ}) \cdot 100 \quad (\text{VII.3})$$

Количество фосфорной кислоты в виде  $P_2O_5$  (в масс. ч.), образовавшейся из 100 масс. ч. исходного фосфата  $G_1$  по окончании первой стадии реакции (после использования всей серной кислоты), вычисляют по формуле

$$G_1 = \frac{1,5M_{P_2O_5}}{5M_{H_2SO_4}} n = \frac{1,5 \cdot 142}{5 \cdot 98} n = 0,435n \text{ масс. ч.}$$

где  $n$  — норма серной кислоты.



Количество фосфорной кислоты в виде  $P_2O_5$  (в масс. ч.), прореагировавшей во второй стадии, т. е. пошедшей на образование монокальцийфосфата (на 100 масс. ч. фосфата)  $G_2$ , определяют по формуле:

$$G_2 = \frac{C_{\Phi K}}{100} = 0,435n$$

Количество  $P_2O_5$  связанной в образовавшемся монокальцийфосфате  $G_3$ :

$$G_3 = \frac{5}{1,5} G_2 = 3,333G_2$$

Степень нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты  $Z$  (в %) вычисляют по формуле

$$Z = 333,3 - \frac{14\,500n}{C_{\Phi K}}$$

**Пример VII.17.** Апатитовый концентрат имеет следующий состав, %:

$Ca_3(PO_4)_2$ . . . . .	86,0	$SiO_2$ . . . . .	1,11
$Fe_2O_3$ . . . . .	0,63	$MgO$ . . . . .	0,19
$K_2O$ . . . . .	0,23	$Na_2O$ . . . . .	0,63
$CaF_2$ . . . . .	6,20	Влага . . . . .	0,35
$Al_2O_3$ . . . . .	0,90	Нерастворимый в кислоте остаток . . . . .	3,96

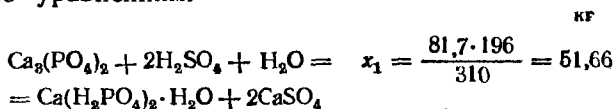
Подсчитать расход серной кислоты (могидрата) и количество воды (без учета гигроскопической влаги), необходимые для разложения 100 кг апатитового концентрата, если коэффициент разложения всех его составных частей равен 95%.

*Решение.*

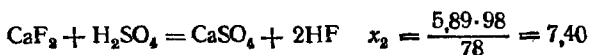
Из 100 кг апатитового концентрата при степени разложения 95% прореагирует, кг:

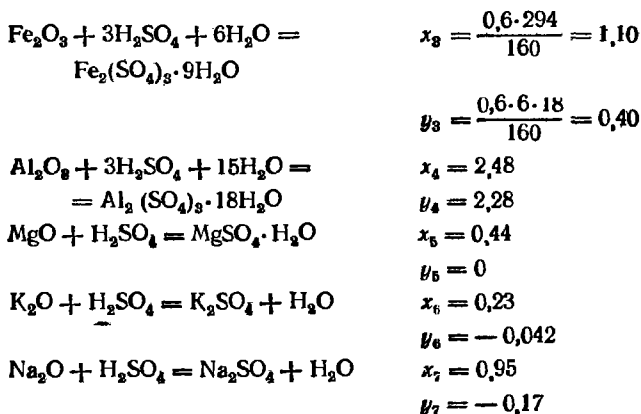
$Ca_3(PO_4)_2$ . . . . .	81,7	$Na_2O$ . . . . .	0,60
$CaF_2$ . . . . .	5,89	$K_2O$ . . . . .	0,22
$Fe_2O_3$ . . . . .	0,60	$MgO$ . . . . .	0,18
$Al_2O_3$ . . . . .	0,86		

Необходимое количество  $H_2SO_4$   $x_k$  и воды  $y_v$  для разложения составных частей апатита —  $x_1, x_2, \dots$  и  $y_1, y_2, \dots$  подсчитываем по уравнениям:



$$y_1 = \frac{81,7 \cdot 18}{310} = 4,74$$





Количество воды, выделяющейся при образовании  $\text{SiF}_4$  по реакции  $4\text{HF} + \text{SiO}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,1 \cdot 18 \cdot 2/60 = 0,66$ .

Суммируя количества моногидрата серной кислоты и воды, получим, что для разложения 100 кг апатита требуется, кг:

$$x_k = 51,66 + 7,40 + 1,10 + 2,48 + 0,44 + 0,23 + 0,95 = 64,26$$

$$y_b = 4,74 + 0,40 + 2,28 + 0,66 - (0,042 + 0,174) = 7,86$$

На практике применяют более высокую норму моногидрата серной кислоты на 100 кг апатита, равную 68—72 кг. При концентрации кислоты 67—68%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с ней вводится ~32—35 кг воды на 100 кг апатита, которая требуется не только для образования кристаллогидратов, но и для создания определенной среды.

**Пример VII.18.** Рассчитать расход серной кислоты, выход камерного и складского суперфосфата и составить материальный баланс процесса на 100 кг апатитового концентрата.

Исходные условия:

норма моногидрата 68 масс. ч. на 100 масс. ч. апатита;

концентрация серной кислоты 69%;

концентрация исходной башенной серной кислоты 75%;

камерный суперфосфат содержит: 20,15%  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ ; 17,6  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$  и 13%  $\text{H}_2\text{O}$ ;

вызревший на складе суперфосфат содержит 20,3%  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ ; 18,9%  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ ; 11%  $\text{H}_2\text{O}$ ;

содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в апатитовом концентрате 39,4%.

*Решение.*

Количество серной кислоты кг:

$$\text{башенной (75\%-ной)} (68 \cdot 100)/75 = 90,66$$

$$69\%-ной (68 \cdot 100)/69 = 98,55.$$

Расход воды на разбавление башенной кислоты:  $98,55 - 90,66 = 7,89$  кг.

Общее количество введенных материалов:  
 $100 + 90,66 + 7,89 = 198,55$  кг.

Количество получаемого камерного суперфосфата:  
 $(39,4 \cdot 100) / 20,15 = 195,53$  кг.

Находим количества, кг:

выделившихся в смесителе и в камере газов и паров  
 $198,55 - 195,53 = 3,02$

готового складского суперфосфата —  
 $(39,4 \cdot 100) / 20,3 = 194,09$

выделившихся на складе паров воды  $195,53 - 194,09 = 1,44$

Составляем материальный баланс производства суперфосфата на 100 кг апатитового концентрата.

Приход	кг	Расход	кг
апатит . . . . .	100	складской суперфосфат . . .	194,09
75%-ная $H_2SO_4$ . . . . .	90,66	газы и пары, выделившиеся в камере и смесителе . . .	3,02
вода . . . . .	7,89	пары воды, выделившиеся на складе . . . . .	1,44
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	198,55	Всего . . . . .	198,55

**Пример VII.19.** Определить коэффициент разложения сырья и выход камерного суперфосфата на 1000 кг сырья, если в суперфосфате содержится 21,4%  $P_2O_5_{общ}$  и 20,3%  $P_2O_5_{усл}$ , а в сырье 39,4%  $P_2O_5$ .

*Решение.* Воспользуемся формулами (VII.3) и (VII.2):

$$K = (20,3/21,4) \cdot 100 = 94,86\%; \quad A = (1000 \cdot 39,4) / 21,4 = 1841,12 \text{ кг}$$

**Пример VII.20.** Материальный баланс производства суперфосфата на 100 кг апатитового концентрата таков:

Приход	кг	Расход	кг
апатит . . . . .	100	газы и пары, выделяющиеся при разложении апатита . .	10,6
92,5%-ная $H_2SO_4$ . . . . .	73,5	пары воды, выделяющиеся на складе . . . . .	1,8
вода для разбавления . . . . .	26,5	товарный суперфосфат . . . .	187,6
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	200	Всего . . . . .	200

Подсчитать расходные коэффициенты для серной кислоты и фосфатного сырья на 1000 кг стандартного суперфосфата и 1000 кг  $P_2O_5_{усл}$ , если готовый продукт содержит  $P_2O_5_{усл}$  19,8%, а стандартный 18,7%.

*Решение.*

На 1000 кг готового продукта расходуется, кг:

$$\text{апатитового концентрата в натуре } 1000 \cdot \frac{100}{187,6} = 533$$

серной кислоты (в пересчете на моногидрат) —

$$1000 \cdot \frac{73,5 \cdot 92,5}{100 \cdot 187,6} = 362,4$$

На 1000 кг готового продукта (в пересчете на стандартный суперфосфат) с содержанием 18,7%  $P_2O_5$  расходуется, кг:  
апатитового концентрата  $(533 \cdot 18,7)/19,8 = 503,4$   
серной кислоты (в пересчете на моногидрат) —  
 $(362,4 \cdot 18,7)/19,8 = 342,2$

На 1000 кг  $P_2O_{5,у\text{св}}$  в суперфосфате расходуется, кг:  
апатитового концентрата  $(533 \cdot 100)/19,8 = 2691,9$   
серной кислоты (в пересчете на моногидрат) —  
 $(362,4 \cdot 100)/19,8 = 1830,3$

**Пример VII.21.** Определить: расходные коэффициенты для сырья, часовой расход материалов и количество выделяющихся газов при производстве 1 млн. т. в год простого суперфосфата из апатитового концентрата.

Исходные данные:

апатитовый концентрат содержит 39,4%  $P_2O_5$  (в расчете на сухое вещество) и 1%  $H_2O$ ;

концентрация серной кислоты 76%; для варки суперфосфата применяется 68%-ная кислота; норма кислоты 68 кг моногидрата на 100 кг апатитового концентрата;

камерный суперфосфат содержит 20,8%  $P_2O_{5,общ}$ ; 17,6%  $P_2O_{5,у\text{св}}$  и 11%  $P_2O_{5,сво\text{б}}$ . Готовый (экспедиционный) суперфосфат содержит 21%  $P_2O_{5,общ}$ ;

съем кремнефтористоводородной кислоты, по заводским данным, составляет 7,1 кг (в расчете на 100%  $H_2SiF_6$ ) на 1000 кг суперфосфата.

За основание расчета берем 100 кг апатитового концентрата.

*Решение.*

**Материальный баланс производства суперфосфата**

Серной кислоты при норме 68 кг моногидрата на 100 кг апатитового концентрата необходимо, кг:

$$76\% \text{-ной } H_2SO_4 \quad (68 \cdot 100)/76 = 89,47$$

$$68\% \text{-ной } H_2SO_4 \quad (68 \cdot 100)/68 = 100$$

Расход воды на разбавление кислоты:  $100 - 89,47 = 10,53$  кг.

Общее количество введенных материалов:

$$100 + 89,47 + 10,53 = 200 \text{ кг.}$$

Количество суперфосфата, выгруженного из камеры:  
 $(39,4/20,8) \cdot 100 = 189,42$  кг.

Количество газов и паров, выделившихся при варке суперфосфата в камере (в операционном отделении), находим по разности между общим количеством введенных материалов и количеством полученного камерного суперфосфата:

$$200 - 189,42 = 10,58 \text{ кг}$$

Количество экспедиционного суперфосфата:  
 $(39,4/21) \cdot 100 = 187,62$  кг.

Количество паров воды, выделившихся в результате дообработки и хранения суперфосфата на складе:

$$189,42 - 187,62 = 1,80 \text{ кг}$$

И окончательно (улавливание фтористых газов не учтено):

Приход		кг	%	Расход		кг	%
апатитовый концентрат	100	50,00	экспедиционный сульфат	187,62	93,81		
76%-ная $H_2SO_4$	89,47	44,74	газы и пары при разложении	10,58	5,29		
вода на разбавление	10,53	5,26	пары воды при дозревании	1,80	0,90		
<hr/>			<hr/>				
Всего . . .		200	100	Всего . . .		200	100

Расходные коэффициенты для сырья (в кг/1000 кг продукта)

По данным материального баланса находим, что на 1000 кг готового продукта требуется, кг:

$$\text{апатитового концентрата } 1000 \cdot \frac{100,0}{187,62} = 532,99 \approx 533$$

серной кислоты (в пересчете на моногидрат) —

$$1000 \cdot \frac{89,47 \cdot 76}{187,62 \cdot 100} = 362,4$$

Часовой расход сырья

Валовая выработка суперфосфата (при выпуске в год 1 млн. т) составит, т:

$$\text{в сутки } 1\,000\,000/350 = 2857$$

$$\text{в 1 ч } 2857/24 = 119,05$$

(350 = 365 — 15 — число рабочих суток в году операционного отделения цеха; 15 — число суток, предусмотренных на плановый ремонт).

Расход материалов, т/ч:

$$\text{апатитового концентрата } 119,05 \cdot 0,533 = 63,45$$

серной кислоты (в пересчете на моногидрат) —

$$119,05 \cdot 362,4 \approx 43,2$$

$$\text{в виде 76\%-ной } H_2SO_4 \quad 43,2/0,76 = 56,8$$

$$\text{в виде 68\%-ной } H_2SO_4 \quad 43,2/0,68 = 63,5$$

$$\text{воды на разбавление кислоты } 63,5 - 56,8 = 6,7$$

Часовые количества выделяющихся соединений фтора

При сьеме кремнефтористоводородной кислоты 7,1 кг с 1 т суперфосфата образуется, т/ч:

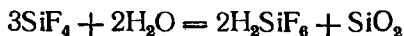
$$100\%-ной \quad H_2SiF_6 \quad (119,05 \cdot 7,1)/1000 = 0,845$$

$$12\%-ной \quad H_2SiF_6 \quad 0,845/0,12 = 7,04$$

$$\text{в пересчете на фтор это составит } (0,845 \cdot 6 \cdot 19)/114 = 0,67$$

На образование и разбавление кремнефтористоводородной кислоты расходуется воды, т/ч:

на образование  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  по уравнению —



$$(0,845 \cdot 18)/144 = 0,107$$

на разбавление кислоты до 12%-ной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  —  
7,04 — 0,845 = 6,2

общее количество воды  $6,7 + 6,2 + 0,107 \approx 13$

**Пример VII.22.** Составить тепловой баланс камерного процесса производства простого суперфосфата из апатитового концентрата.

Исходные данные:

на 1000 кг концентрата расходуется 1000 кг 68%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [норма кислоты 68 (масс. ч.)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 100 масс. ч. апатитового концентрата];

подсос воздуха в камеру составляет  $260 \text{ м}^3$  (сухого) на 1000 кг апатитового концентрата;

для производства 1000 кг вызревшего (экспедиционного) суперфосфата расходуется 533 кг апатитового концентрата; он поступает в смеситель камеры при  $18^\circ\text{C}$ , кислота — при  $40^\circ\text{C}$ ; температура засасываемого в камеру воздуха  $13^\circ\text{C}$ , а отходящих газов и паров  $100^\circ\text{C}$ ;

степень разложения апатита серной кислотой (в конце первой стадии разложения) 73,8%, а на выходе из камеры (в производственном суперфосфате) 88%;

выход камерного суперфосфата из 1000 кг апатитового концентрата составляет 1894 кг; температура суперфосфата на выходе из камеры  $110^\circ\text{C}$ ;

в газовую фазу выделяется 40% фтора от количества (3%), содержащегося в апатитовом концентрате;

общее количество газов и паров, отходящих из камеры, составляет 106 кг на 1000 кг апатитового концентрата;

на 1000 кг суперфосфата получается 7,1 кг кремнефтористоводородной кислоты.

Расчет ведем на 1000 кг апатитового концентрата.

*Решение.*

Тепловой баланс разложения апатита в камере описывается уравнением

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  — теплоты, вносимые с поступающими материалами (апатитовым концентратом и серной кислотой), и воздухом, кДж;

$Q_3$  — теплота, выделяемая при реакции, кДж;

$Q_4$  — теплота, уносимая из камеры продуктами реакции, кДж;

$Q_5$  — теплотопотери, кДж.

## Приход теплоты

В смеситель с апатитовым концентратом и серной кислотой поступает:

$$Q_1 = Q_{\text{ап}} + Q_{\text{к}}$$
$$Q_{\text{ап}} = 1000 \cdot 0,795 \cdot 18 = 14\,310 \text{ кДж}$$
$$Q_{\text{к}} = 1000 \cdot 2,093 \cdot 40 = 83\,720 \text{ кДж}$$
$$Q_1 = 83\,720 + 14\,310 = 98\,030 \text{ кДж}$$

[0,795 и 2,093 — теплоемкости апатита и серной кислоты, кДж/(кг·К), 18 и 40 — температура апатита и кислоты, °С].

Количество теплоты, вносимой воздухом, вычисляем по уравнению

$$Q_2 = 1,29Vct + 0,001di_bV$$

где  $V$  — объем подсасываемого (сухого) воздуха, равный  $260 \text{ м}^3/1000 \text{ кг}$ ;

$c$  — 1,004 — теплоемкость воздуха при 18 °С, кДж/(кг·К);

$d$  — влагосодержание воздуха, равное  $9,3 \text{ г/м}^3$  (сухого) при 18 °С и относительной влажности 60%;

$i_b$  — энтальпия водяного пара, равная  $2553 \text{ кДж/кг}$  при 18 °С; 1,29 — плотность воздуха,  $\text{кг/м}^3$ .

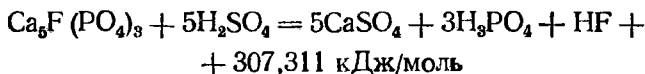
Подстановка указанных значений дает:

$$Q_2 = 1,29 \cdot 260 \cdot 1,004 \cdot 18 + 9,3 \cdot 10^{-3} \cdot 2553 \cdot 260 = 12\,234 \text{ кДж}$$

Теплота химических реакций равна:

$$Q_3 = \sum Q_t = Q'_3 + Q''_3 + \dots$$

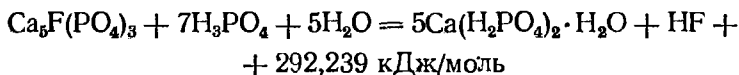
Тепловой эффект реакции разложения апатита серной кислотой равен:



$$(307\,311 \cdot 738)/504 = 449\,991 \text{ кДж}$$

[738 — количество апатита, разложившегося в первой стадии реакции (степень разложения 73,8%), кг; 504 — молекулярная масса  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ].

При взаимодействии апатита с фосфорной кислотой выделяется



Так как коэффициент разложения апатита в производственном суперфосфате равен 88%, количество разложившегося апатита в камерном процессе равно:

$$1000 \cdot 0,88 = 880 \text{ кг}$$

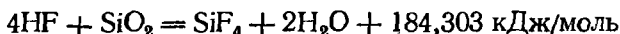
Из них 738 кг разложилось на первой стадии. Следовательно, на второй стадии, при взаимодействии апатита с фосфорной кислотой, разлагается апатита:

$$880 - 738 = 142 \text{ кг}$$

Количество теплоты, выделившейся на второй стадии:

$$(292\ 239 \cdot 142)/504 = 82\ 337 \text{ кДж}$$

При взаимодействии фтористого водорода и кремнезема



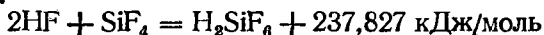
выделяется

$$(184\ 303 \cdot 16,42)/104 = 29\ 063 \text{ кДж}$$

Здесь 16,42 — количество образующегося  $\text{SiF}_4$ , кг; это значение определено в соответствии с тем, что в газовую фазу выделяется 40% фтора от содержания его в апатитовом концентрате, а именно:

$$\frac{1000 \cdot 0,03 \cdot 0,4 \cdot 104}{4 \cdot 19} = 16,42 \text{ кг}$$

Тепловой эффект образования кремнефтористоводородной кислоты равен:



Количество теплоты, выделяющейся при образовании кремнефтористоводородной кислоты:

$$(237\ 827 \cdot 13,32)/144 = 22\ 214 \text{ кДж}$$

Здесь 13,32 — количество  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , получаемой из 1000 кг апатитового концентрата, кг. Его находят следующим образом.

Из 1000 кг суперфосфата получается 7,1 кг  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Так как на 1000 кг суперфосфата расходуется 533 кг апатитового концентрата, то выход кремнефтористоводородной кислоты в расчете на 1000 кг апатитового концентрата составит:

$$(7,1 \cdot 1000)/533 = 13,32 \text{ кг}$$

Вследствие незначительного содержания в апатитовом концентрате примесей ( $\text{Me}_2\text{O}_3$  и др.) тепловые эффекты их разложения не учитываем.

Итак, суммарное количество теплоты, выделяющейся в результате химических реакций, равно:

$$Q_3 = 499\ 991 + 82\ 337 + 29\ 063 + 22\ 214 = 633\ 605 \text{ кДж}$$

Общий приход теплоты составит:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 98\ 030 + 12\ 234 + 633\ 605 = 743\ 869 \text{ кДж}$$

**Расход теплоты**

Общее уравнение учитывает унос теплоты в суперфосфатом, водяными парами, фторсодержащими газами и просасываемым воздухом, а также теплотоптери:

$$Q_{\text{расх}} = Q_4 + Q_5 = Q_{\text{суп}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{SiF}_4} + Q_{\text{возд}} + Q_5$$



С суперфосфатом, выгружаемым из камеры, уносится

$$Q_{\text{суп}} = 1894 \cdot 1,687 \cdot 110 = 351\,470 \text{ кДж}$$

где 1894 — масса суперфосфата, выгружаемого из камеры в расчете на 1000 кг апатитового концентрата, кг;

1,687 — теплоемкость суперфосфата, кДж/(кг·К);

110 — температура выгружаемого суперфосфата, °С.

Теплоту, уносимую парами воды, определяют с учетом того, что из 1000 кг апатитового концентрата выделяется всего 106 кг газов и паров (по заданию), в том числе 16,42 кг SiF<sub>4</sub> (см. выше). Следовательно, выделится водяных паров

$$106 - 16,42 = 89,58 \text{ кг}$$

и с ними уйдет

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = (89,58 + 2,42) \cdot 2659 = 244\,628 \text{ кДж}$$

где 2,42 — масса воды, поступающей с воздухом, содержащим 9,3 г/м<sup>3</sup> водяных паров; она равна 260·0,001 × 9,3 кг;

2659 — энтальпия водяных паров при 100 °С, кДж/кг.

Тетрафторид кремния SiF<sub>4</sub> уносит

$$Q_{\text{SiF}_4} = 16,42 \cdot 2,052 \cdot 100 = 3369 \text{ кДж}$$

где 2,052 — теплоемкость SiF<sub>4</sub>, кДж/(кг·К);

100 — температура уходящего газа, °С.

С воздухом отходит

$$Q_{\text{возд}} = 260 \cdot 1,29 \cdot 1,004 (100 - 18) = 27\,613 \text{ кДж}$$

где 260 — количество воздуха, м<sup>3</sup>;

1,29 — плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>;

1,004 — теплоемкость воздуха, кДж/(кг·К).

Суммарное количество теплоты, уносимой уходящими из камеры продуктами:

$$Q_4 = 351\,470 + 244\,628 + 3369 + 27\,613 = 627\,080 \text{ кДж}$$

Теплопотери определяем как разность между теплотой, поступившей и теплотой, уносимой уходящими продуктами:

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4 = 743\,869 - 627\,080 = 116\,789 \text{ кДж}$$

Составляем сводный тепловой баланс камерного процесса производства суперфосфата:

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
теплота, вносимая поступающими материалами . . . . .	98 030	13,18	теплота, уносимая газами, парами воды и суперфосфатом . . . . .	627 080	84,30
теплота, вносимая воздухом . . . . .	12 234	1,64	т.п.потери . . . . .	116 789	15,70
тепловой эффект реакции . . . . .	633 605	85,18			

Всего . . . 743 869 100

Всего . . . 743 869 100

### § 3. АММИАЧНАЯ СЕЛИТРА

Используемую в качестве удобрения аммиачную селитру [117] получают нейтрализацией азотной кислоты аммиаком с последующей выпаркой раствора до консистенции плава, который затем гранулируют.

При получении селитры безупарочным способом сразу получается плав  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Выпарку раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ведут обычно двуступенчато: вначале до концентрации  $\sim 90\%$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а затем до плава, содержащего 98,5—99%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Последний подвергают кристаллизации в грануляционных башнях.

**Пример VII.23.** Составить материальный и тепловой балансы процесса нейтрализации в производстве аммиачной селитры.

Исходные данные: концентрация исходной азотной кислоты 50%  $\text{HNO}_3$ , аммиака 100%  $\text{NH}_3$ , получаемого раствора 70%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;

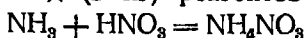
начальные температуры азотной кислоты 30 °С, аммиака 50 °С;

потери аммиака и азотной кислоты 1%.

Расчет ведем применительно к 1000 кг  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

#### М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с

Теоретический расход (в кг) реагентов согласно реакции



100% ной  $\text{HNO}_3$   $(63 \cdot 1000)/80 = 787,5$

100%-ного  $\text{NH}_3$   $(17 \cdot 1000)/80 = 212,5$

Практический расход (в кг) с учетом 1%-ных потерь  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_3$  в производстве:

100%-ной  $\text{HNO}_3$   $787,5 \cdot 1,01 = 795,4$

50%-ной  $\text{HNO}_3$   $795,4/0,5 = 1590,8$

100%-ного  $\text{NH}_3$   $212,5 \cdot 1,01 = 214,6$

Потери, кг:

100%-ной  $\text{HNO}_3$   $795,4 - 787,5 = 7,9$

100%-ного  $\text{NH}_3$   $214,6 - 212,5 = 2,1$

Общее количество реагентов, поступающих в нейтрализатор:  
 $1590,8 + 214,6 = 1805,4$  кг.

Получается 70%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :  $1000/0,7 = 1428,6$  кг.

При нейтрализации испаряется воды:

$1805,4 - (7,9 + 2,1 + 1428,6) = 366,8$  кг.

Составляем материальный баланс нейтрализации в производстве аммиачной селитры:

Привход		кг	Расход		кг
аммиак	.....	214,6	70%-ный раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$	.....	1428,6
азотная кислота	.....	1590,8	соковый пар	.....	366,8
в том числе			потери		
100%-ная $\text{HNO}_3$	.....	795,4	100%-ная $\text{HNO}_3$	.....	7,9
$\text{H}_2\text{O}$	.....	795,4	100%-ный $\text{NH}_3$	.....	2,1
<b>Всего</b>	<b>.....</b>	<b>1805,4</b>	<b>Всего</b>	<b>.....</b>	<b>1805,4</b>

## Тепловой баланс

Приход теплоты. Теплота, вносимая азотной кислотой

$$Q_1 = 1590,8 \cdot 2,763 \cdot 30 = 131\,861 \text{ кДж} \approx 131,86 \text{ МДж}$$

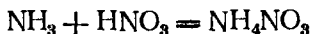
где 2,763 — теплоемкость азотной кислоты, кДж/(кг·К).

Теплота, поступающая в газообразном аммиаком

$$Q_2 = 214,6 \cdot 2,186 \cdot 50 = 23\,456 \text{ кДж} \approx 23,46 \text{ МДж}$$

где 2,186 — теплоемкость аммиака, кДж/(кг·К).

При образовании аммиачной селитры в растворе согласно реакции



выделяется теплота, которую с достаточной для практических целей точностью можно определить графически (рис. VII.7).

По этому графику находим, что для 50%-ной  $\text{HNO}_3$   $Q = 25,1 \text{ ккал/моль} = 105,09 \text{ кДж/моль}$ .

При нейтрализации выделяется:

$$Q_3 = \frac{105,09 \cdot 10^3 \cdot 1000}{80} =$$

$$= 1\,313\,625 \text{ кДж} \approx 1313,62 \text{ МДж}$$

Общий приход теплоты равен:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 131\,861 + 23\,456 + 1\,313\,625 = 1\,468\,942 \text{ кДж} \approx 1468,94 \text{ МДж}$$

Расход теплоты

Раствор аммиачной селитры уносит

$$Q'_1 = 1428,5 \cdot 2,303 t_{\text{кип}}$$

где 2,303 — теплоемкость 70%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , кДж/(кг·К);

$t_{\text{кип}}$  — температура кипения этого раствора.

Рис. VII.7. Тепловой эффект нейтрализации азотной кислоты.

Температуру кипения 70%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  определяют при давлении в нейтралитаторе 117,68 кПа (1,2 кгс/м<sup>2</sup>); при этом давлении температура ( $t_n$ ) насыщенного водяного пара равна 103 °С. При атмосферном давлении температура кипения 70%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  равна 120 °С, а температура кипения воды 100 °С.

Температурная депрессия равна:

$$\Delta t = 120 - 100 = 20^\circ\text{C}$$

Следовательно, температура кипения 70%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при давлении 117,68 кПа (1,2 кгс/м<sup>2</sup>)

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{н}} + \Delta t \eta = 103 + 20 \cdot 1,03 = 123,6^\circ\text{C}$$

где  $\eta$  — коэффициент температурной депрессии\* (при  $t = 103^\circ\text{C}$   $\eta = 1,03$ ).

Зная температуру кипения раствора, находим:

$$Q_1 = 1428,6 \cdot 2,303 \cdot 123,6 = 406\,652 \text{ кДж} \approx 406,65 \text{ МДж}$$

Теплота, расходуемая на испарение воды

$$Q'_2 = 366,8 \cdot 2684 = 984\,491 \text{ кДж} \approx 984,5 \text{ МДж}$$

где 2684 — энтальпия водяного пара при давлении 117,68 кПа (1,2 кгс/м<sup>2</sup>), кДж/кг.

Теплопотерями, обусловленными потерями аммиака и азотной кислоты, пренебрегаем.

Итак, общий расход тепла (без теплопотерь):

$$Q_{\text{расх}} = 40\,665 + 984\,491 = 1\,391\,143 \text{ кДж}$$

Теплопотери могут быть подсчитаны, как разность между приходом и расходом теплоты:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}} = 1\,468\,942 - 1\,391\,143 = 77\,799 \text{ кДж} \approx 77,79 \text{ МДж}$$

что составляет к приходу теплоты

$$(77\,799/1\,468\,942) \cdot 100 = 5,30\%$$

Составляем тепловой баланс нейтрализации:

Приход	МДж	Расход	МДж
теплота азотной кислоты . . . . .	131,86	теплота, уносимая раствором аммиачной селитры	406,65
теплота газообразного аммиака . . . . .	23,46	теплота, пошедшая на испарение воды . . . . .	984,5
теплота реакции . . . . .	1313,62	теплопотери . . . . .	77,79
<b>Всего . . . . .</b>	<b>1468,94</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>1468,94</b>

**Пример VII.24 [17].** Составить материальные и тепловые расчеты первой ступени выпарки раствора аммиачной селитры, получаемой при нейтрализации азотной кислоты аммиаком.

Выпарка производится в две ступени в аппаратах трубчатого типа (рис. VII.8).

В первой ступени в качестве греющего агента используют соковый пар с давлением 117,68 кПа (1,2 кгс/м<sup>2</sup>) из аппарата ней-

\* Под коэффициентом температурной депрессии  $\eta$  понимают изменение точки кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Величина  $\eta$  не зависит от давления и определяется по уравнению  $\eta = (t_{\text{кип}} - t_{\text{н}})/\Delta t$ , где  $\Delta t$  — депрессия при произвольно выбранной температуре  $t_{\text{кип}}$ . Температуры кипения растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  определяют по справочнику.

трализации (ИТН). Количество этого пара составляет 365,4 кг на 1 т  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В первую ступень на 1 т продукта поступает 1430 кг раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 70%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и температурой 110 °С. Выпарка ведется под давлением 20,59 кПа (0,21 кгс/м<sup>2</sup>).

Во вторую ступень выпарки поступает 1117 кг раствора с концентрацией 89%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при 90 °С. Греющим агентом служит насыщенный пар с давлением 882,6 кПа (9 кгс/м<sup>2</sup>); давление в ап-

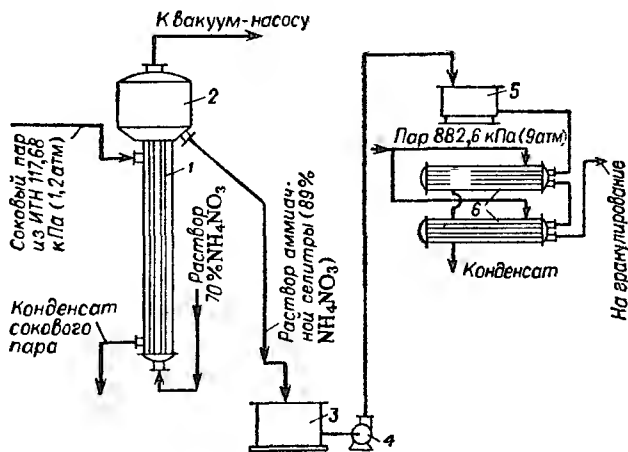


Рис. VII.8. Схема двухступенчатой выпарки раствора аммиачной селитры:

1 — выпарной аппарат первой ступени; 2 — сепаратор; 3 — сборник; 4 — насос; 5 — испарный бак; 6 — выпарной аппарат второй ступени.

парате 32,36 кПа (0,33 кгс/м<sup>2</sup>). Конечная концентрация получаемого плава 98,5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Расчет материальных и тепловых балансов ведем на 1000 кг 100%-ного  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

*Решение.*

### М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с

Для составления материального баланса первой ступени выпарки дополнительно к заданным необходимо вычислить количество выпариваемой воды.

При давлении пара, поступающего из аппарата ИТН, равном 117,68 кПа (1,2 кгс/м<sup>2</sup>), теплота конденсации сокового пара 2244 кДж/кг. Следовательно, количество тепла, отдаваемого соковым паром:

$$Q = 2244 \cdot 365,4 = 819\,958 \text{ кДж} \approx 819,96 \text{ МДж}$$

(Допускаем, что конденсат, удаляющийся от греющих камер выпарного аппарата, имеет температуру сокового пара).

Соковый пар, выходящий из выпарных аппаратов первой ступени при давлении 20,59 кПа (0,21 кгс/м<sup>2</sup>), имеет энтальпию 2617 кДж/кг. Поэтому количество испаренной в первой ступени воды равно:

$$819\,958/2617 = 313,3 \text{ кг} \approx 313 \text{ кг}$$

Это соответствует количеству воды, которое необходимо удалить из раствора, для упаривания его до концентрации 89% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Действительно, количество раствора после упарки равно 1430—313,3 = 1116,7 = 1117 кг. Следовательно, концентрация NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> равна:

$$\frac{1000}{1430 - 313,3} \cdot 100 = 89,5\%$$

Разница в 0,5% концентрации раствора между исходным и вычисленным значениями лежит в пределах точности технических расчетов.

Составляем материальный баланс первой ступени выпарки аммиачной селитры:

Приход	кг	Расход	кг
70%-ный раствор NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	. . . 1430	89%-ный раствор NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	. . . 1117
в том числе		в том числе	
100%-ный NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	. . . . 1000	100%-ный NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	. . . . 1000
H <sub>2</sub> O	. . . . . 430	H <sub>2</sub> O	. . . . . 117
		соковый пар	. . . . . 313
Всего . . . 1430		Всего . . . 1430	

### Т е п л о в о й   б а л а н с

С раствором аммиачной селитры поступает

$$Q_1 = 1430 \cdot 2,303 \cdot 110 = 362\,262 \text{ кДж} \approx 362,26 \text{ МДж}$$

где 2,303 — теплоемкость 70%-ного раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, кДж/(кг·К).

Приход теплоты с соковым паром, поступающим из аппарата ИТН (см. выше):

$$Q_2 = 819\,958 \text{ кДж} \approx 819,96 \text{ МДж}$$

Расход теплоты с упаренным раствором аммиачной селитры составляет:

$$Q'_1 = (1430 - 313,3) \cdot 1,989 t_{\text{кип}}$$

где 1,989 — теплоемкость 89%-ного раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, кДж/(кг·К).

Температура кипения раствора, содержащего 89% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при давлении 20,59 кПа (0,21 кгс/м<sup>2</sup>)

$$t_{\text{кип}} = t_n + \Delta t_{\eta}$$

где  $t_n$  — температура насыщенного водяного пара при 20,59 кПа (0,21 кгс/м<sup>2</sup>), равная 60 °С;

$\Delta t$  — температурная депрессия; она определяется как разность между температурой кипения 89%-ного раствора (146,5°) и воды при 98,07 кПа (1 кгс/м<sup>2</sup>) и равна 146,5 — 100 = 46,5 °С;

$\eta$  — коэффициент температурной депрессии, равной 0,763 при 60 °С.

Следовательно:

$$t_{\text{кип}} = 60 + 46,5 \cdot 0,763 = 95,5 \text{ °С и}$$

$$Q_1' = 1116,7 \cdot 1,989 \cdot 95,5 = 212\,117 \text{ кДж} \approx 212,12 \text{ МДж}$$

Расход теплоты с соковым паром, уходящим из первой ступени выпарки

$$Q_2' = 313,3 \cdot 2617 = 819\,906 \text{ кДж} \approx 819,9 \text{ МДж}$$

где 2617 — энтальпия насыщенного водяного пара при 20,59 Па (0,21 кгс/м<sup>2</sup>), кДж/кг.

Теплопотери в первой ступени выпарки определяем по разности между приходом и расходом:

$$Q_{\text{пот}} = 362\,262 + 819\,958 - 212\,117 - 819\,906 = 150\,197 \text{ кДж} \approx 150,2 \text{ МДж}$$

По отношению к приходу тепла это составляет

$$150\,197 / (362\,262 + 819\,958) \cdot 100 = 12,70 \%$$

что соответствует производственным данным.

Тепловой баланс первой ступени выпарки раствора аммиачной селитры:

Приход	МДж	Расход	МДж
с раствором 70%-ной $\text{NH}_4\text{NO}_3$	362,26	с упаренным 89%-ным раствором $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .	212,12
с соковым паром из ИТН . .	819,96	с соковым паром из первой ступени . . . . .	819,90
		теплопотери . . . . .	150,2
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	1182,22	Всего . . . . .	1182,22

Пример VII.25. Составить тепловой расчет кристаллизации плава аммиачной селитры в грануляционной башне.

Исходные данные:

температура воздуха на входе в грануляционную башню 30 °С, на выходе 60 °С;

в башню поступает на 1000 кг аммиачной селитры 1015,21 кг плава, содержащего 98,5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;

температура плава, поступающего в башню, 150 °С;

температура гранул, выходящих из башни, 80 °С.

Расчет ведем на 1000 кг аммиачной селитры (1015,2 кг 98,5%-ного плава).

### Решение.

#### Приход теплоты

Определяем теплоту, выделяющуюся при кристаллизации. Тепловой эффект превращения расплавленного нитрата аммония в кристаллическую модификацию, стабильную при 80 °С, равен 133,88 кДж/кг  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Отсюда теплота кристаллизации:

$$Q_1 = 133,88 \cdot 1000 = 133\,880 \text{ кДж} \approx 133,88 \text{ МДж.}$$

Теплота, вносимая плавом:

$$Q_2 = 1015,2 \cdot 1,758 \cdot 150 = 267\,708 \text{ кДж} \approx 267,71 \text{ МДж.}$$

[1,758 — теплоемкость 98,5%-ного плава, кДж/(кг·К); 150 — температура плава, °С].

С воздухом поступает

$$Q_3 = V \cdot 1,260 \cdot 30 = 37,80V$$

где  $V$  — объем воздуха, поступающего в грануляционную башню на 1000 кг 100%-ного  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{м}^3$  (при н. у.);  
1,260 — теплоемкость воздуха, кДж/( $\text{м}^3 \cdot \text{К}$ ) (отнесенная к 1  $\text{м}^3$  при н. у.).

Общее количество теплоты, поступающей в грануляционную башню:

$$Q_{\text{прих}} = 133\,880 + 267\,708 + 37,80V = 401\,588 + 37,80V \text{ кДж}$$

#### Расход теплоты

Выходящие из башни гранулы уносят:

$$Q'_1 = 1015,2 \cdot 1,758 \cdot 80 = 142\,778 \text{ кДж}$$

Воздух, уходящий из башни, отводит:

$$Q'_2 = V \cdot 1,260 \cdot 60 = V \cdot 75,60 \text{ кДж}$$

Общий расход теплоты:

$$Q_{\text{расх}} = 142\,778 + 75,60V \text{ кДж}$$

Из уравнения теплового баланса  $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$  находим  $V$  — количество воздуха, которое необходимо подать в грануляционную башню:

$$401\,588 + 37,80V = 142\,778 + 75,60V$$

$$V = \frac{401\,588 - 142\,778}{37,80} = \frac{258\,810}{37,80} = 6847 \text{ м}^3 \approx 7000 \text{ м}^3/\text{т}$$

Следовательно, воздух:

вносит в башню  $37,80V = 37,80 \cdot 6847 = 258\,810 \text{ кДж} \approx 258,81 \text{ МДж}$

уносит из башни  $75,60 \cdot 6847 = 527\,620 \text{ кДж} \approx 527,62 \text{ МДж}$



## Приводим тепловой баланс грануляционной башни:

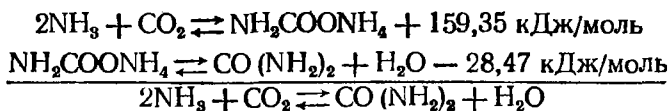
Приход	МДж	Расход	МДж
теплота, выделяющаяся при кристаллизации . . . . .	138,88	теплота, уходящая с гранулами . . . . .	142,78
теплота, вносимая плавом . .	207,71	теплота, уносимая из башни	
теплота, вносимая воздухом	263,81	воздухом . . . . .	527,62
Всего . . . . .		Всего . . . . .	
	670,4		670,4

### § 4. КАРБАМИД (МОЧЕВИНА)

Амид карбаминовой кислоты  $\text{NH}_2\text{COOH}$  — карбамид (мочевину)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  — получают из аммиака и двуокиси углерода при 18—20 МПа (180—200 атм) и 185—200 °С. В результате взаимодействия реагентов в колонне синтеза образуется плав, содержащий 34—35% мочевины, 18—19% карбамата аммония  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ , 34—35%  $\text{NH}_3$  и 10—11%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Газовая фаза содержит непрореагировавшие аммиак и двуокись углерода, а также небольшие количества водяного пара и продуктов реакции. Полученный плав подвергают дистилляции в одну или две ступени с целью разложения карбамата с образованием мочевины, а также аммонийных солей и отгонки аммиака, двуокиси углерода и водяного пара.

Основные реакции синтеза мочевины:



Дистилляцию плава в одну ступень проводят при 122—142 кПа (1,2—1,4 атм) и 100—120 °С. Получаемый при этом раствор содержит 55—60% мочевины. Его упаривают вначале до концентрации 80—90%, а затем до состояния плава, содержащего 99,5% мочевины. Охлаждением плава получают кристаллическую мочевину, или гранулированный продукт.

При двухступенчатой дистилляции вначале процесс проводят под давлением 2,5 МПа (25 атм). При этом выделяется в газовую фазу ~67—80% непрореагировавшего (избыточного) аммиака, содержащего ~0,2% двуокиси углерода и ~3% водяного пара. Остающийся плав, содержащий 46—47% мочевины, 24—25% карбамата аммония, 13—14% воды и 15—16% аммиака, подвергают дистилляции во второй ступени при 122 кПа (1,2 атм) и 100—120 °С. Выделяющаяся газовая фаза состоит из 56—57%  $\text{NH}_3$ , 32—33%  $\text{CO}_2$  и 10—11%  $\text{H}_2\text{O}$ . Остающийся после второй ступени дистилляции раствор содержит 70—80% мочевины. Его далее перерабатывают в мелкокристаллическую или гранулированную мочевину, так же как и раствор, полученный одноступенчатой дистилляцией плава.

**Пример VII.26.** Составить материальный баланс синтеза мочевины (получения плава), который осуществляется при абсолютном давлении в колонне синтеза 20,2 МПа (200 атм) и 200 °С. Источником двуокиси углерода служит экспанзерный газ, содержащий 96% CO<sub>2</sub> и 4% инертных газов\*.

Исходные данные:

избыток аммиака составляет 125% от стехиометрического количества;  
 степень превращения карбамата аммония в мочевины 70%;  
 потери мочевины при дистилляции и упаривании 6,5%;  
 расчет составляем на 1000 кг мочевины в виде готового продукта (сухого).

*Решение.*

Вычисляем необходимые количества аммиака и двуокиси углерода. Стехиометрические количества аммиака и двуокиси углерода на 1000 кг мочевины составляют, кг:

$$\text{NH}_3 \quad \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3$$

[17, 60 и 44 — молекулярные массы аммиака, мочевины и двуокиси углерода].

С учетом 6,5% потерь мочевины при дистилляции и упаривании плава в колонне должно образоваться  $1000/(1-0,65) = 1070$  кг мочевины для получения 1000 кг готового продукта. На образование этого количества мочевины расходуются следующие количества реагентов, кг:

$$\text{NH}_3 \quad 566,7 \cdot 1,07 = 606,4$$

$$\text{CO}_2 \quad 733,3 \cdot 1,07 = 784,7$$

С учетом степени превращения образующегося карбамата аммония в мочевины и заданного избытка аммиака практический расход реагентов составит, кг:

$$\text{NH}_3 \quad \frac{606,4 \cdot 2,25 \cdot 100}{70} = 1949$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{784,7 \cdot 100}{70} = 1121$$

[2,25 — коэффициент, учитывающий избыток аммиака; 70 — степень превращения карбамата аммония в мочевины, %].

\* При составлении расчета принимают, что инертные газы — это 100%-ный азот.

Количество инертных газов, поступающих в колонну синтеза с двуокисью углерода:

$$(1121 \cdot 4) / 96 = 46,7 \text{ кг}$$

Находим количества карбамата аммония и мочевины, кг: в колонне образуется карбамата аммония —

$$(1121 \cdot 78) / 44 = 1987,2$$

из 1987,2 кг карбамата аммония образуется мочевины —

$$1987,2 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{70}{100} = 1070,0$$

выделяется воды  $1987,2 \cdot \frac{18}{78} \cdot \frac{70}{100} = 321,0$

(78 — молекулярная масса карбамата аммония).

При степени превращения карбамата аммония в мочевины 70%, количество разложившегося карбамата составляет:

$$1987,2 \cdot \frac{100 - 70}{100} = 596,2 \text{ кг}$$

Определяем количество аммиака, уходящего с продуктом реакции, кг:

на образование карбамата аммония расходуется аммиака —

$$\frac{1987,2 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 866,2$$

остается непрореагировавшего аммиака —

$$1949 - 866,2 = 1082,8$$

Выделившаяся вода взаимодействует с избыточным аммиаком, образуя  $\text{NH}_4\text{OH}$ , количество которого равно

$$(321,0 \cdot 35) / 18 = 624,2 \text{ кг}$$

где 35 и 18 — молекулярные массы  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

На образование 624,2 кг  $\text{NH}_4\text{OH}$  затрачивается аммиака:  $(624,2 \cdot 17) / 35 = 303,2 \text{ кг}$ .

Остается избыточного аммиака в газовой фазе:

$$1082,8 - 303,2 = 779,6 \text{ кг}.$$

Материальный баланс получения плава мочевины (на 1 т готового продукта):

Приход	кг	Расход	кг	%
аммиак . . . . .	1949	мочевина . . . . .	1070,0	34,33
двуокись углерода . .	1121	карбамат аммония . . . . .	596,2	19,13
инертные газы . . . .	46,7	вода . . . . .	321,0	10,30
		избыточный аммиак . . . . .	1082,8	34,74
		в том числе		
		в виде $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .	303,2	
		в газообразном виде . . . . .	779,6	
		инертные газы . . . . .	46,7	1,50
<hr/>		<hr/>		
Всего . . . . .	3116,7	Всего . . . . .	3116,7	100,0

**Пример VII.27.** Составить тепловой расчет колонны синтеза мочевины.

**Исходные данные**

Температура реагентов, поступающих в колонну синтеза, °С: жидкого аммиака 105; двуокиси углерода 35; температура в колонне синтеза 200 °С; критическая температура аммиака 132,9 °С.

Энтальпия жидкого аммиака, кДж/кг: 939,9 при 132,9 °С и 553,1 при 105 °С.

Зависимость теплового эффекта реакции конверсии карбамата аммония от избытка аммиака при 155—210 °С:

избыток NH <sub>3</sub> , % от стехиометри- ческого . . . . .	0	50	100	200	300
тепловой эффект, кДж/моль . . . . .	14 235	13 398	18 422	20 515	22 609

Количества исходных реагентов и продуктов реакции принять согласно материальному расчету, приведенному в предыдущем примере.

Расчет ведем на 1000 кг готового продукта.

*Решение.*

**Приход теплоты**

Количество теплоты, поступающей, кДж:

$$\text{с CO}_2 \quad Q_1 = 1121 \cdot 1,026 \cdot 35 = 40\,255$$

$$\text{с NH}_3 \text{ (ж.)} \quad Q_2 = 1949 \cdot 553,1 = 1\,077\,992$$

11,026 — теплоемкость CO<sub>2</sub>, кДж/(кг·К) l.

Теплоты образования, кДж:  
карбамата аммония

$$Q_3 = \frac{1987,2}{78} (159\,350 - 77\,456) = 2\,086\,407$$

1159 350 — тепловой эффект реакции образования твердого карбамата аммония из газообразного аммиака и двуокиси углерода, кДж/кмоль; 77 456 — теплота плавления карбамата аммония, кДж/кмоль l;

$$\text{NH}_4\text{OH} \quad Q_4 = \frac{624,2 \cdot 10\,626}{35} = 189\,507$$

10 626 — тепловой эффект образования NH<sub>4</sub>OH из аммиака и воды, кДж/моль l.

Суммарный приход теплоты:

$$Q_{\text{првх}} = 40\,255 + 1\,077\,992 + 2\,086\,407 + 189\,507 = 3\,394\,161 \text{ кДж}$$

## Расход теплоты

На образование мочевины тратится

$$Q_1 = \frac{1070 \cdot 19\,008}{60} = 338\,976 \text{ кДж}$$

где 60 — молекулярная масса мочевины;

19 008 — тепловой эффект конверсии карбамата при избытке аммиака 125% от стехиометрического количества, кДж/моль.

На подогрев расходуется, кДж:

жидкого аммиака от 105 °С до критической температуры 132,9 °С —

$$Q_2 = 1949(939,9 - 553,1) = 753\,873$$

двуокси углерода от 35 до 132,9 °С —

$$Q_3 = 1121 \cdot 1,026(132,9 - 35) = 112\,599$$

[1,026 — теплоемкость  $\text{CO}_2$ , кДж/(кг·К)];

образующегося карбамата аммония от 132,9 до 200 °С —

$$Q_4 = 1987,2 \cdot 1,951(200 - 132,9) = 260\,148$$

[1,951 — теплоемкость карбамата аммония, кДж/(кг·К)];  
избыточного газообразного аммиака —

$$Q_5 = 779,6 \cdot 2,470(200 - 132,9) = 129\,209$$

[2,470 — теплоемкость газообразного аммиака при  $t_{\text{ср}} = 166,45$  °С и давлении 20,2 МПа (200 атм), кДж/(кг·К)];

$\text{NH}_4\text{OH}$  от 132,9 до 200 °С —

$$Q_6 = 624,2 \cdot 4,187(200 - 132,9) = 175\,359 \text{ кДж}$$

[4,187 — теплоемкость  $\text{NH}_4\text{OH}$ , кДж/(кг·К)].

Теплота, уходящая с плавом мочевины при 200 °С:

$$Q_7 = 3116,7 C_{\text{ср}} \cdot 200$$

Определяем среднюю теплоемкость  $C_{\text{ср}}$  плава мочевины (состав см. стр. 362) по следующей формуле:

$$C_{\text{ср}} = \frac{C_{\text{м}} \cdot 1,344 + C_{\text{карб}} \cdot 1,951 + C_{\text{ам}} \cdot 2,470 + C_{\text{в}} \cdot 4,187 + C_{\text{аз}} \cdot 0,921}{100}$$

Здесь  $C_{\text{м}}$ ,  $C_{\text{карб}}$ ,  $C_{\text{ам}}$ ,  $C_{\text{в}}$  и  $C_{\text{аз}}$  — концентрации мочевины, карбамата, аммония, аммиака, воды и инертных газов (азота);

1,344; 1,951; 2,470; 4,187 и 0,921 — теплоемкости указанных веществ, кДж/(кг·К).

Итак:

$$C_{\text{ср}} = \frac{34,33 \cdot 1,344 + 19,13 \cdot 1,951 + 34,74 \cdot 2,470 + 10,30 \cdot 4,187 + 1,50 \cdot 0,921}{100} =$$
$$= 2,138 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

Количество теплоты, уходящей с плавом:

$$Q_7' = 3116,7 \cdot 2,138 \cdot 200 = 1\,332\,701 \text{ кДж}$$

Теплопотери в окружающую среду принимаем равными 8 5% от общего количества теплоты, приходящей в колонну синтеза:

$$Q_8' = 3\,394\,161 \cdot 0,085 = 288\,504 \text{ кДж}$$

Суммарный расход тепла составляет:

$$Q_{\text{расх}} = 338\,976 + 753\,873 + 112\,599 + 260\,504 + 129\,209 +$$
$$+ 175\,359 + 1\,332\,701 + 288\,198 = 3\,391\,369 \text{ кДж}$$

Расхождение между вычисленными значениями прихода и расхода теплоты, равное  $3\,394\,161 - 3\,391\,369 = 2\,792$  кДж, составляет менее 0,008%.

## § 5. ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ

Хлористый калий из сильвинита извлекают двумя методами: флотацией (на обогатительной фабрике) и галургическим методом (на химической фабрике). Последний включает операции:

обработки сырья—сильвинита—горячим маточным раствором, полученным после кристаллизации из него KCl;

отделения горячего раствора, насыщенного хлоридом натрия и почти насыщенного хлоридом калия, от твердого остатка и осветления его отстаиванием от примесей;

охлаждения осветленного раствора и кристаллизации из него KCl в вакуум-кристаллизаторах;

отделения маточного раствора, его нагревания и возвращения на растворение новых порций сильвинита.

Сильвинит растворяют при 90—110 °С раствором, ненасыщенным хлоридом калия и почти насыщенным хлоридом натрия. Такой раствор извлекает из сильвинита хлорид калия, а хлорид натрия остается в твердой фазе (в отвале). Полученный после отделения нерастворившегося NaCl горячий раствор, насыщенный хлоридом калия, осветляют отстаиванием от взвешенных в нем частиц солей, глины и т. п. После этого раствор охлаждают и из него кристаллизуется хлорид калия, отделяемый центрифугированием, а маточный раствор подогревают (причем он становится ненасыщенным по хлориду калия) и направляют на растворение новых порций сильвинита.

Таким образом, переработка сильвинита протекает в замкнутом цикле, отдельные элементы которого различаются по температуре и концентрации KCl и NaCl в растворе. С увеличением разности температур горячего щелока и маточного раствора после кристаллизации KCl его растворяющая способность по отношению к KCl увеличивается.

По мере циркуляции раствора, вследствие содержания в сильвините небольшого количества примеси карналлита ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), в нем постепенно накапливается  $MgCl_2$ . В присутствии  $MgCl_2$  растворимость KCl несколько уменьшается, а растворимость NaCl при концентрации больше 100 г  $MgCl_2$  на 1000 г воды увеличивается. С повышением содержания  $MgCl_2$  растворяющая способность обратного раствора относительно KCl уменьшается.

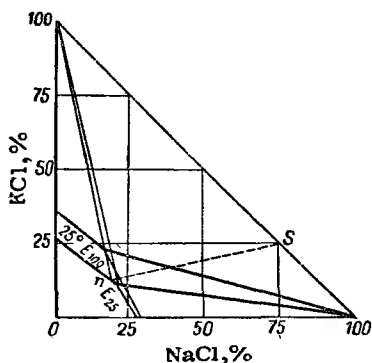


Рис. VII.9. Растворимость в системе KCl—NaCl—H<sub>2</sub>O при 25 и 100° С.

**Пример VII.28.** Определить, какое количество хлорида калия выделяется при охлаждении от 100 до 25° С эвтонического раствора и сколько сильвинита, содержащего 25% KCl и 75% NaCl, требуется для возобновления процесса (цикла).

*Решение.* В соответствии с составом эвтонического раствора *E* (рис. VII.9) при 100° С в 100 кг его содержится 16,9 кг NaCl и 21,62 кг KCl. При охлаждении раствора до 25° С из него выделится KCl, а количества NaCl и воды останутся без изменения. Состав маточного раствора (точка *n*) соответствует содержанию 12,5% KCl и 18,5% NaCl.

Определим количество раствора, остающегося после выделения KCl (в точке *n*) по неизменяющемуся компоненту — хлориду натрия или воде

$$g_H/g_M = \frac{[NaCl]_M}{[NaCl]_H}$$

где  $g_H$  и  $g_M$  — количества начального и маточного растворов;

$[NaCl]_H$  и  $[NaCl]_M$  — содержание NaCl в начальном и маточном растворах, %.

$$g_M = g_H [NaCl]_H / [NaCl]_M = (100 \cdot 16,9) / 18,5 = 91,35 \text{ кг}$$

Выход хлорида калия из 100 кг исходного раствора составляет

$$100 - 91,35 = 8,65 \text{ кг}$$

Для возобновления цикла необходимо растворить в маточном растворе при 100 °С такое же (8,65 кг) количество KCl из сильвинита. Состояние ненасыщенного хлоридом калия раствора при его нагревании и растворении сильвинита изменяется вначале по линии  $n-S$  (до изотермы 100° С), а затем по линии растворов, насыщенных хлоридом натрия.

Количество сильвинита с содержанием 25% KCl, обрабатываемого горячим раствором (при полном извлечении KCl), равно:

$$(8,65/25) \cdot 100 = 34,6 \text{ кг}$$

При этом останется в осадке хлорида натрия:  
34,6—8,65 = 25,95 кг.

Количество регенерированного раствора составляет:  
91,35 + 8,65 = 100 кг.

Таким образом, цикл полностью замыкается и может быть опять возобновлен.

В расчете на 100 кг исходной смеси солей количество необходимого эвтонического раствора будет:

$$(100/34,6) \cdot 100 = 289 \text{ кг}$$

При этом выход KCl при кристаллизации составит 25 кг, а NaCl при выщелачивании 75 кг.

**Пример VII.29 [16].** Определить распределение хлорида калия из сильвинита при его переработке на химической фабрике, если известны составы, в %

Сильвинита		Отвала из растворителей	
KCl . . . . .	24,5	KCl . . . . .	2,3
NaCl . . . . .	71,7	NaCl . . . . .	85,9
Н. о. (нерастворимый осадок) . . . . .	3,8	Н. о. . . . .	2,2
		H <sub>2</sub> O . . . . .	9,6
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	100,0	Всего . . . . .	100,0
Полученного хлористого калия		Выбрасываемых иллов	
KCl . . . . .	93,0	KCl . . . . .	8,3
NaCl . . . . .	7,0	NaCl . . . . .	10,5
		Н. о. . . . .	17,4
		H <sub>2</sub> O . . . . .	63,8
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	100,0	Всего . . . . .	100,0

Общее извлечение KCl в полученный продукт 87,5%.

*Решение.*

Пересчитаем все составы на безводные:

Точка на рис. VII.10		KCl	NaCl	Н. о.	Σ
A	сильвинит . . . . .	24,5	71,7	3,8	100,0
B	отвал . . . . .	2,5	95,1	2,4	100,0
C	илы . . . . .	22,9	29,0	48,1	100,0
D	хлористый калий	93,0	7,0	—	100,0



Эти безводные составы отображены на рис. VII.10 в треугольнике с вершинами н. о., KCl, NaCl в виде точек, соответствующих указанным выше данным. Проведем на рис. VII.10 прямые AD и BC и найдем точку их пересечения E. Рассмотрим затем процесс переработки сильвинита. Сильвинит A распадается на продукт D и E (смесь илов с отвалом). Эта смесь, в свою очередь, рас-

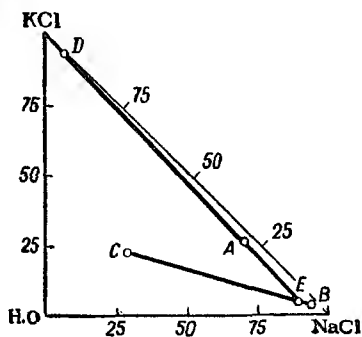


Рис. VII.10. Диаграмма системы H.о.—NaCl—KCl для расчета распределения хлорида калия.

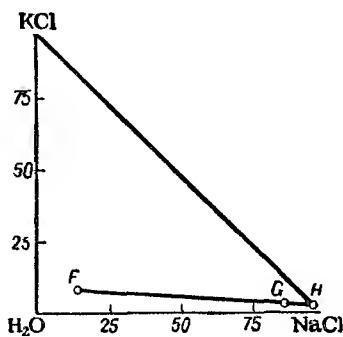


Рис. VII.11. Диаграмма для расчета растворения хлорида калия

падает на отвал B и илы C. Так как отношение длин отрезков  $AD/DE = 0,764$ , то из 1000 кг сильвинита получится:

$$1000 \cdot 0,764 = 764 \text{ кг комплекса } E;$$

$$1000 \cdot (1 - 0,764) = 236 \text{ кг продукта } D$$

Так как отношение длин отрезков  $BE/BC = 0,051$ , то из 764 кг комплекса E получается:

$$764 \cdot 0,051 = 39 \text{ кг сухих илов}$$

$$764 (1 - 0,051) = 725 \text{ кг сухого отвала}$$

Отсюда находим распределение KCl в процессе:

	кг	%
сильвинит . . . . .	$1000 \cdot 0,245 = 245$	100
хлористый калий . . . . .	$236 \cdot 0,93 = 219,5$	89,05
отвал . . . . .	$725 \cdot 0,025 = 18,1$	7,34
илы . . . . .	$39 \cdot 0,229 = 8,9$	3,61
<b>Всего . . . . .</b>	<b>246,5</b>	<b>100,0</b>

Разница между вычисленным и фактическим извлечением KCl в продукт  $89,05 - 87,5 = 1,55\%$  вызвана механическими потерями и погрешностью расчета.

**Пример VII.30 [16].** Определить переход в раствор хлорида калия из сильвинита в растворителях калийной фабрики,

если составы сильвинита, продукта, отвала и илов те же, что и в предыдущем примере, а состав жидкой фазы, пропитывающей отвал: 8% KCl, 15% NaCl и 77% H<sub>2</sub>O.

В твердой фазе отвала содержится 1,7% KCl.

*Решение.* Строим треугольник состава (рис. VII.11) с вершинами NaCl, KCl и H<sub>2</sub>O и наносим на него изобразительную точку F состава жидкой фазы отвала.

Пересчитаем состав отвала на сумму солей и воды, без нерастворимого осадка (стр. 367):

	кг	%
KCl . . . . .	2,3	2,35
NaCl . . . . .	85,9	87,83
H <sub>2</sub> O . . . . .	9,6	9,82
В с е р о . . . . .		
	97,8	100

На диаграмме этому составу соответствует точка G. Затем проводим прямую FG и продолжаем ее до пересечения в точке H с гипотенузой треугольника, которая является изобразительной точкой состава твердой фазы отвала, поскольку в условиях растворения ни KCl, ни NaCl не образуют кристаллогидратов.

Так как отношение длин отрезков  $GH/HF = 0,125$ , то в 1000 кг отвала содержится (без илов):

$$1000 \cdot 0,125 = 125 \text{ кг жидкой фазы } F;$$

$$1000 (1 - 0,125) = 875 \text{ кг твердой фазы } H$$

Отсюда находим распределение хлорида калия в отвале:

	кг	%
твердая фаза . . . . .	$875 \cdot 0,017 = 14,9$	59,8
жидкая фаза . . . . .	$125 \cdot 0,080 = 10,0$	40,2
И т о г о . . . . .		
	24,9	100,0

Как было показано в примере VII.29, с отвалом теряется 7,34% KCl сильвинита. Из них находится в твердой фазе и, следовательно, в нерастворенном состоянии:

$$7,34 \cdot 0,598 = 4,39\%$$

Значит, в раствор переходит:  $100,0 - 4,39 = 95,63\%$  KCl (из сильвинита).

## § 6. СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ

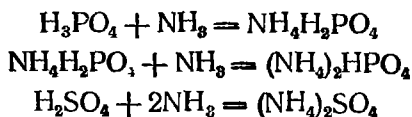
### Фосфаты аммония (аммофос)

Аммофос получают нейтрализацией аммиаком экстракционной или термической фосфорной кислоты. Образовавшуюся пульпу, твердая фаза которой состоит из NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и продуктов нейтрализации примесей фосфорной кислоты, упаривают,

гранулируют, а затем сушат в аппаратах БГС — барабанном грануляторе-сушилке — в смеси с ретуром готового продукта.

**Пример VII.31.** Определить расход аммиака на нейтрализацию 1000 кг фосфорной кислоты, содержащей 25%  $P_2O_5$ , 3,75%  $SO_3$ , 3,6%  $MgO$ . Содержанием других примесей пренебречь.

*Решение.* Нейтрализация аммиаком фосфорной кислоты сопровождается реакциями:



Принимаем, что при взаимодействии фосфорной кислоты с аммиаком половина ее нейтрализуется до моноаммонийфосфата, а другая половина до диаммонийфосфата. После нейтрализации содержащаяся в кислоте примесь  $MgO$  будет находиться в форме димагнийфосфата  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ .

Расходуется  $P_2O_5$  на образование, кг:

$$MgHPO_4 \cdot 3H_2O \quad \frac{1000 \cdot 0,036 \cdot 142}{2 \cdot 40} = 63,9$$

(40 и 142 — молекулярные массы  $MgO$  и  $P_2O_5$ )

$$NH_4H_2PO_4 \text{ и } (NH_4)_2HPO_4 \quad 1000 \cdot 0,25 - 63,9 = 186,1$$

каждого из фосфатов аммония  $186,1/2 = 93,05$

Расход аммиака на образование, кг:

$$(NH_4)_2SO_4 \quad \frac{1000 \cdot 0,375 \cdot 2 \cdot 17}{80} = 15,9$$

$$NH_4H_2PO_4 \quad \frac{93,05 \cdot 17 \cdot 2}{142} = 22,3$$

На образование диаммонийфосфата расходуется аммиака в 2 раза больше, чем на образование моноаммонийфосфата, т. е.  $22,3 \cdot 2 = 44,6$  кг.

Общий стехиометрический расход аммиака на 1000 кг фосфорной кислоты составит:

$$15,9 + 22,3 + 44,6 = 82,8 \text{ кг}$$

**Пример VII.32.** Определить, какое количество ретура готового продукта — аммофоса, содержащего 2,5%  $H_2O$ , необходимо смешать с аммофосной пульпой, содержащей 40%  $H_2O$ , чтобы получить шихту с влажностью 10%. Расчет ведем на 1000 кг пульпы.

*Решение.* Обозначим через  $x$  необходимое количество ретура. Очевидно, что

$$0,40 \cdot 1000 + 0,025x = 0,1 (1000 + x)$$

откуда  $x = 4000$  кг.

**Пример VII.33.** Определить количество воды, удаляемой в 1 ч при сушке аммофосной пульпы от начальной влажности 40% до конечного влагосодержания, равного 2,5%, для завода производительностью 640 000 т продукта в год, если из 1000 кг фосфорной кислоты (32%  $P_2O_5$ ) получается 588,7 кг сухих солей, а соответствующее им количество пульпы равно 990 кг.

*Решение.* При работе завода в течение 340 дней в году часовая производительность равна

$$\frac{640\,000 \cdot 1000}{340 \cdot 24} = 78\,431 \text{ кг/ч}$$

а с учетом 1% потерь:

$$78\,431 \cdot 1,01 = 79\,215 \text{ кг/ч}$$

Выход готового продукта с влажностью 2,5% из 1000 кг фосфорной кислоты составит:

$$588,7/0,975 = 603,8 \text{ кг}$$

Часовое количество перерабатываемой фосфорной кислоты:  $(79\,215 \cdot 1000)/603,8 \approx 131\,194 \text{ кг/ч}$ .

Часовое количество перерабатываемой пульпы:  $(131\,194 \cdot 990)/1000 = 129\,882 \text{ кг/ч}$ .

Количество воды, которое необходимо удалить из пульпы, получаемой из 1000 кг фосфорной кислоты:  $990 - 603,8 = 386,2 \text{ кг}$ .

Часовое количество удаляемой воды при сушке пульпы:  $(386,2 \cdot 131\,194)/1000 = 50667 \text{ кг} \approx 50,7 \text{ м}^3$ .

**Пример VII.34.** Составить материальный баланс сатуратора для нейтрализации кислоты в производстве аммофоса (на 1000 кг фосфорной кислоты). Состав экстракционной фосфорной кислоты: 25%  $P_2O_5$ , 3,75%  $SO_3$ , 3,6%  $MgO$ , 0,2%  $CaO$ , 1,3%  $Al_2O_3$ , 1,3%  $Fe_2O_3$ , 1,86% F. Состав жидкого аммиака: 99%  $NH_3$ , 1%  $H_2O$ . В процессе насыщения кислоты аммиаком испаряется 78 кг воды на 1000 кг кислоты. Содержание аммиака в нейтрализованной пульпе составляет 27% от общего количества  $P_2O_5$ .

*Решение.*

**П р и х о д**

В приходные статьи баланса включаются фосфорная кислота и аммиак.

В 1000 кг фосфорной кислоты (25%  $P_2O_5$ ) содержится, кг:

$$H_3PO_4 \quad \frac{1000 \cdot 0,25 \cdot 2 \cdot 98}{142} = 345$$

$$H_2O \quad 1000 - 345 = 655$$

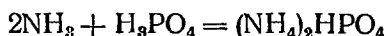
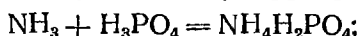
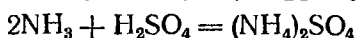
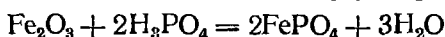
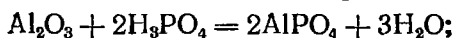
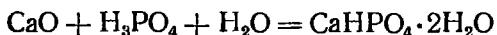
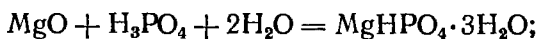
Количество расходуемого аммиака равно 27% от общего количества  $P_2O_5$ , т. е.:

$$1000 \cdot 0,25 \cdot 0,27 = 67,5 \text{ кг}$$

С аммиаком поступает воды:  $(67,5 \cdot 1)/99 = 0,68 \text{ кг} \approx 0,7 \text{ кг}$ .

## Р а с х о д

В результате обработки фосфорной кислоты аммиаком образуется пульпа и испаряется некоторое количество воды. Состав образующейся массы определяется взаимодействием кислоты с содержащимися в ней примесями и аммиаком. В основу расчета количеств получаемых солей \* берем следующие стехиометрические соотношения:



При нейтрализации раствора фосфорной кислоты аммиаком в отделении сатурации получают следующие соли, кг:

$$\text{димагнийфосфат} \quad \frac{1000 \cdot 0,036 \cdot 174}{40} = 156,6$$

в том числе кристаллизационной воды —

$$\frac{1000 \cdot 0,036 \cdot 3 \cdot 18}{40} = 48,6$$

$$\text{в том числе } \text{P}_2\text{O}_5 \quad \frac{1000 \cdot 0,036 \cdot 142}{40 \cdot 2} = 63,9$$

[40, 174, 18, 142 — молекулярные массы MgO, MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

$$\text{дикальцийфосфат} \quad \frac{1000 \cdot 0,002 \cdot 172}{56} \approx 6,1$$

в том числе кристаллизационной воды —

$$\frac{1000 \cdot 0,002 \cdot 2 \cdot 18}{56} \approx 1,3$$

$$\text{в том числе } \text{P}_2\text{O}_5 \quad \frac{1000 \cdot 0,002 \cdot 142}{56 \cdot 2} \approx 2,5$$

\* В связи с отсутствием данных о составе кристаллогидратов фосфатов железа и алюминия, выделяющихся в сложной многокомпонентной системе CaO—NH<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—SO<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>—F<sup>-</sup>—H<sub>2</sub>O, расчет производится для упрощения на безводные соли FePO<sub>4</sub> и AlPO<sub>4</sub>.

156 и 172 — молекулярные массы  $\text{CaO}$  и  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

$$\text{фосфат алюминия} \quad \frac{1000 \cdot 0,013 \cdot 2 \cdot 122}{102} = 31,1$$

$$\text{в том числе } \text{P}_2\text{O}_5 \quad \frac{1000 \cdot 0,013 \cdot 142}{102} = 18,1$$

[102 и 122 — молекулярные массы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlPO}_4$ ];

$$\text{фосфат железа} \quad \frac{1000 \cdot 0,013 \cdot 2 \cdot 207}{160} \approx 33,6$$

$$\text{в том числе } \text{P}_2\text{O}_5 \quad \frac{1000 \cdot 0,013 \cdot 142}{160} \approx 11,5$$

[160 и 207 — молекулярные массы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FePO}_4$ ];

$$\text{кремнефторид аммония} \quad \frac{1000 \cdot 0,0186 \cdot 178}{6 \cdot 19} = 29,0$$

$$\text{в том числе } \text{NH}_3 \quad \frac{1000 \cdot 0,0186 \cdot 2 \cdot 17}{6 \cdot 19} = 5,5$$

[178, 17 и 19 — молекулярные массы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NH}_3$  и атомная масса фтора];

$$\text{сульфат аммония} \quad \frac{1000 \cdot 0,0375 \cdot 132}{80} = 61,9$$

$$\text{в том числе } \text{NH}_3 \quad \frac{1000 \cdot 0,375 \cdot 2 \cdot 17}{80} = 15,9$$

[132 и 80 — молекулярные массы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$ ].

Количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , связанной по первым четырем стехиометрическим соотношениям (стр. 372):

$$63,9 + 2,5 + 18,1 + 11,5 = 96 \text{ кг}$$

Остальное количество  $\text{P}_2\text{O}_5$  связывается с аммиаком, образуя фосфаты аммония. Количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , нейтрализуемое аммиаком:

$$1000 \cdot 0,25 - 96 = 154 \text{ кг}$$

Содержание аммиака в нейтрализованной пыли составляет 27% от общего количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Израсходовано аммиака на образование кремнефторида и сульфата аммония:

$$5,5 + 15,9 = 21,4 \text{ кг}$$

Следовательно, на образование фосфатов аммония пошло аммиака:

$$250 \cdot 0,27 - 21,4 = 46,1 \text{ кг}$$

Количество аммиака, необходимое для связывания всей оставшейся  $P_2O_5$  (154 кг) в моноаммонийфосфат:

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 154}{142} = 36,9 \text{ кг}$$

Но при этом остается избыточного аммиака  $46,1 - 36,9 = 9,2$  кг, который идет на образование диаммонийфосфата; его количество

$$\frac{9,2 \cdot 132}{2 \cdot 17} = 35,7 \text{ кг}$$

Это количество требует моноаммонийфосфата

$$(35,7 \cdot 115) / 132 \approx 31,1 \text{ кг}$$

где 115 и 132 — молекулярные массы  $NH_4H_2PO_4$  и  $(NH_4)_2HPO_4$ .

Так как из 154 кг  $P_2O_5$  могло образоваться моноаммонийфосфата

$$(115 \cdot 36,9) / 17 = 249,6$$

то после образования диаммонийфосфата останется моноаммонийфосфата:

$$249,6 - 31,1 = 218,5 \text{ кг}$$

Выход сухих солей (с учетом кристаллизационной воды) составляет

$$156,6 + 6,1 + 31,1 + 33,6 + 29,0 + 61,9 + 218,5 + 35,7 = 572,5 \text{ кг}$$

в том числе воды кристаллизационной:  $48,6 + 1,3 = 49,9$  кг.

Выход сухих солей без кристаллизационной воды:

$$572,5 - 49,9 = 522,6 \text{ кг.}$$

Приводим состав сухих солей с учетом кристаллизационной воды:

	кг	%
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ . . . . .	156,6	27,35
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ . . . . .	6,1	1,07
$AlPO_4$ . . . . .	31,1	5,43
$FePO_4$ . . . . .	33,6	5,87
$(NH_4)_2SiF_6$ . . . . .	29,0	5,07
$(NH_4)_2SO_4$ . . . . .	61,9	10,81
$(NH_4)_2HPO_4$ . . . . .	35,7	6,24
$NH_4H_2PO_4$ . . . . .	218,5	38,16
<b>Всего</b> . . . . .	<b>572,5</b>	<b>100</b>

В систему поступает материалов (фосфорной кислоты, аммиака и воды с ним):

$$1000 + 67,5 + 0,7 = 1068,2 \text{ кг}$$

В процессе сатурации из системы испаряется 78 кг воды на 1000 кг кислоты. Количество пульпы после испарения воды равно

$$1068,2 - 78 = 990,2 \text{ кг}$$

В конечной пульпе содержится свободной воды:  
 $990,2 - 572,5 = 417,7$  кг.

Всего воды в пульпе:  $417,7 + 49,9 = 467,6$  кг.

Процентное содержание общей влаги в пульпе:

$$(467,6 \cdot 100) / 990,2 = 47,2\%$$

Составляем материальный баланс сатурации в производстве аммофоса (на 1000 кг фосфорной кислоты):

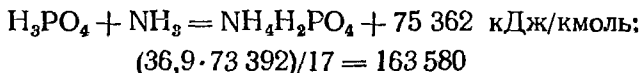
Приход	кг	%	Расход	кг	%
25%-ная по $P_2O_5$ экстракционная кислота в пересчете на моногидрат ( $100\% H_3PO_4$ ) . . . . .	345	32,30	солевая масса пульпы в том числе	572,5	53,6
вода с фосфорной кислотой . . . . .	655	61,32	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	156,6	
аммиак . . . . .	67,5	6,32	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	6,1	
вода с аммиаком . . . . .	0,7	0,06	$AlPO_4$ . . . . .	31,1	
			$FePO_4$ . . . . .	33,6	
			$(NH_4)_2SiF_6$ . . . . .	29,0	
			$(NH_4)_2SO_4$ . . . . .	61,9	
			$(NH_4)_2HPO_4$ . . . . .	35,7	
			$NH_4H_2PO_4$ . . . . .	218,5	
			вода в пульпе (свободная) . . . . .	417,7	39,1
			водяной пар . . . . .	78,0	7,3
<b>Всего . . . . .</b>	<b>1068,2</b>	<b>100</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>1068,2</b>	<b>100</b>

**Пример VII.35.** Используя данные предыдущего примера, рассчитать тепловой баланс сатурации в производстве аммофоса на 1000 кг фосфорной кислоты указанного выше состава (стр. 371). Температуры: поступающей кислоты  $60^\circ C$ , аммиака —  $27^\circ C$ , при давлении 152 кПа (1,5 атм), отходящей пульпы  $102^\circ C$ ,

*Решение.*

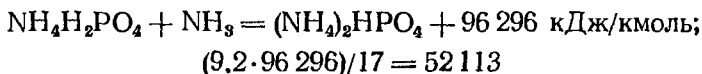
**Приход теплоты**

Выделение теплоты за счет реакций, кДж:  
 образования моноаммонийфосфата —

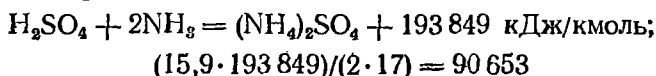


[36,9 — количество (в кг) вступившего в реакцию аммиака, стр. 374];

образования диаммонийфосфата из моноаммонийфосфата —



[9,2 — количество (в кг) аммиака, реагирующего с моноаммонийфосфатом, стр. 374];





[15,9 — количество (в кг) аммиака, связываемого в сульфат, стр. 373];



$$(5,5 \cdot 159\,098) / (2 \cdot 17) = 25\,736$$

[5,5 — количество (в кг) аммиака, вступившего в реакцию];

Всего за счет химических реакций . . . . . 332 082

(В расчет не включены из-за их малости тепловые эффекты других реакций).

Теплота, вносимая кислотой и аммиаком

$$1000 \cdot 2,868 \cdot 60 + (-117,2 \cdot 67,5) = 164\,169 \text{ кДж}$$

где 1000 — количество фосфорной кислоты, кг;

2,868 — средняя удельная теплоемкость кислоты, кДж/(кг·К);

60 — температура кислоты, °С;

—117,2 — энтальпия аммиака при —27 °С и 152 кПа (1,5 атм), кДж/кг;

67,5 — количество аммиака, кг.

Всего поступает теплоты: 332 082 + 164 169 = 496 251 кДж.

## Расход теплоты

Нагревание пульпы до 102 °С

$$1068,2 \cdot 2,721 \cdot 102 = 277\,542 \text{ кДж}$$

где 1068,2 — количество пульпы, кг;

2,721 — средняя удельная теплоемкость пульпы, кДж/(кг·К);

102 — температура пульпы, °С.

Теплопотери в окружающую среду принимаем равными 3% от общего количества подводимой теплоты:

$$496\,251 \cdot 0,03 = 14\,888 \text{ кДж}$$

Всего расходуется теплоты: 277 542 + 14 888 = 292 430 кДж.

Избыток теплоты расходуется на испарение воды: 496 251 — 292 430 = 203 821 кДж.

Количество испаряющейся воды составит

$$203\,821 / 2253 = 90,5 \text{ кг}$$

где 2253 — скрытая теплота испарения воды при 102 °С, кДж/кг.

Общий расход теплоты:

$$277\,542 + 14\,888 + 203\,821 = 496\,251 \text{ кДж}$$

Составляем тепловой баланс сатурации фосфорной кислоты аммиаком (на 1000 кг фосфорной кислоты):

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
теплота реакций образования:			на нагревание пульпы . . . . .	277 542	35,93
$\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$ . . . . .	163 580	32,96	на испарение воды . . . . .	203 821	41,07
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . . . . .	52 113	10,50	теплотери . . . . .	14 888	3,00
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	90 653	18,17			
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . . . . .	25 736	5,19			
теплота, вносимая фосфорной кислотой и аммиаком . . . . .	164 169	33,08			
<b>Всего . . . . .</b>	<b>496 251</b>	<b>100</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>496 251</b>	<b>100</b>

### Нитроаммофоска

При аммонизации азотной и фосфорной кислот образуется плав аммиачной селитры и пульпа фосфата аммония. Гранулирование последних в смеси с хлористым калием и сушка полученных гранул дает нитроаммофоску.

Согласно ТУ 6-08-159—70 сумма питательных веществ в продукте 1-го сорта составляет 50%, 2-го сорта — 44%. В нитроаммофоске все питательные вещества находятся в воднорастворимой форме.

Производство нитроаммофоски состоит из следующих стадий: получение плава аммиачной селитры, получение фосфатов аммония, грануляция и сушка. Плав аммиачной селитры получают нейтрализацией азотной кислоты аммиаком и выпариванием образующегося раствора.

Для получения фосфатов аммония используют упаренную экстракционную или термическую фосфорную кислоту с концентрацией не менее 52%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и газообразный аммиак, содержащий не менее 99%  $\text{NH}_3$  и не более 1%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Во избежание загустевания пульпы при аммонизации упаренной экстракционной фосфорной кислоты ее разбавляют до 47%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и процесс ведут в две стадии при постепенном введении аммиака. Это позволяет также регулировать температуру реакции, предотвращая перегрев пульпы и потери аммиака. В первой и второй стадиях кислота аммонизируется до  $\text{pH} = 4-4,5$ , а затем в грануляторе до  $\text{pH} = 8$ . При этом мольное отношение  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  в конечной пульпе составляет 0,7. Аммонизацию кислоты проводят при 120—125 °С.

**Пример VII.36.** Определить количество термической фосфорной кислоты (52%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и аммиака, необходимых для получения фосфатов аммония цеха нитроаммофоски производительностью 31,4 т/ч, содержащей 16,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . До аммонизации кислоту разбавляют до концентрации 47%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Аммонизацию кислоты проводят до мольного отношения  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7$ . В поступающем аммиаке содержится 99%  $\text{NH}_3$  и 1% влаги.

*Решение.* Продукт содержит  $P_2O_5$ :

$$G_{P_2O_5} = 31\,400 \cdot 0,166 = 5212 \text{ кг/ч}$$

При переходе  $P_2O_5$  в конечный продукт в среднем на 94% (с учетом общепроизводственных потерь, а также улавливания  $P_2O_5$  из газов, частично возвращаемой в процесс) в поступающей фосфорной кислоте должно быть  $P_2O_5$ :

$$\sum G_{P_2O_5} = (G_{P_2O_5} \cdot 100)/94 = (5212 \cdot 100)/94 = 5545 \text{ кг/ч}$$

Количество исходной кислоты:

$$G_K = (\sum G_{P_2O_5} \cdot 100)/C'_{P_2O_5} = (5545 \cdot 100)/52 = 10\,663 \text{ кг/ч}$$

После разбавления до 47%  $P_2O_5$  получаем

$$G'_K = (5545 \cdot 100)/47 = 11\,798 \text{ кг/ч}$$

в том числе, кг

$$H_3PO_4 \quad G_{H_3PO_4} = \frac{11\,798 \cdot 0,47 \cdot 98}{71} = 7654$$

$$H_2O \quad G_{H_2O} = 11\,798 - 7654 = 4144$$

Количество необходимого аммиака определяют в соответствии с мольным отношением  $NH_3/H_3PO_4$  в аммонизированной пульпе равным 0,7.

Количество влажного аммиака:

$$G_{NH_3} = \frac{G_{H_3PO_4} \cdot 0,7 \cdot 17 \cdot 100}{98,99} = \frac{7\,654 \cdot 0,7 \cdot 17 \cdot 100}{98,99} = 938,8 \text{ кг}$$

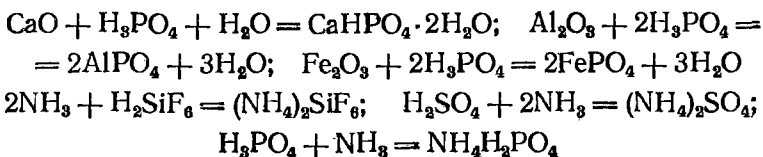
Он содержит воды:  $G_{H_2O} = (938,8 \cdot 0,01)/0,99 = 9,5 \text{ кг}$

**Пример VII.37.** Определить количество необходимого аммиака и состав получаемой пульпы при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты в цехе производства нитроаммофоски производительностью 31,4 т/ч, содержащей 16,6%  $P_2O_5$ . Состав кислоты после разбавления: 47%  $P_2O_5$ ; 0,2%  $CaO$ ; 38%  $SO_3$ ; 0,73%  $Fe_2O_3$ ; 0,57%  $Al_2O_3$ ; 0,37%  $SiO_2$  и 0,45% F. Другие необходимые данные использовать из предыдущего примера.

Используемый газообразный аммиак содержит 99%  $NH_3$  и 1%  $H_2O$ .

*Решение.*

В основу расчета взаимодействия компонентов и образующихся веществ берут стехиометрические соотношения по следующим реакциям:



В соответствии с вышеприведенными уравнениями при нейтрализации раствора фосфорной кислоты аммиаком получают следующие количества солей, кг/ч:

$$\text{дикальцийфосфат двухводный } G_1 = \frac{11\,798 \cdot 0,002 \cdot 172}{56} = 72,47$$

[11 798 — количество расходуемой кислоты (47%  $P_2O_5$ ), кг/ч (см. выше); 172 и 56 — молекулярные массы  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $CaO$ ];

$$\text{фосфат алюминия } G_2 = \frac{11\,798 \cdot 0,0057 \cdot 2 \cdot 122}{102} = 160,9$$

$$\text{фосфат железа } G_3 = \frac{11\,798 \cdot 0,0073 \cdot 151 \cdot 2}{160} = 162,6$$

$$\text{кремнефторид аммония } G_4 = \frac{11\,798 \cdot 0,0045 \cdot 178}{6 \cdot 19} = 82,9$$

$$\text{сульфат аммония } G_5 = \frac{11\,798 \cdot 0,038 \cdot 132}{80} = 739,7$$

[122, 102, 151, 160, 178, 19, 132 и 80 — молекулярные массы  $AlPO_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FePO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $(NH_4)_2SiF_6$ , F,  $(NH_4)_2SO_4$  и  $SO_3$ ].

Количество  $P_2O_5$ , содержащейся в дикальцийфосфате двухводном и в фосфатах алюминия и железа:

$$G' = \frac{G_1 \cdot 71}{172} + \frac{G_2 \cdot 71}{122} + \frac{G_3 \cdot 71}{207} = \frac{72,47 \cdot 71}{172} + \frac{160,9 \cdot 71}{122} + \frac{162,6 \cdot 71}{151} = 29,91 + 93,64 + 76,45 = 200,3 \text{ кг}$$

Аммиаком нейтрализуется  $P_2O_5$ :

$$G_{P_2O_5} = 11\,798 \cdot 0,47 - 200,3 = 5545,1 - 200,3 = 5344,8 \text{ кг}$$

Количество расходуемого аммиака, кг:

на нейтрализацию  $P_2O_5$  при мольном отношении  $NH_3/H_3PO_4$  в пульпе, равном 0,7—

$$G_{NH_3} = \frac{G_{P_2O_5} \cdot 98 \cdot 0,7 \cdot 17}{71 \cdot 98} = \frac{5344,8 \cdot 98 \cdot 0,7 \cdot 17}{71 \cdot 98} = 895,8$$

на образование кремнефторида и сульфата аммония —

$$G_{NH_3} = \frac{G_4 \cdot 2 \cdot 17}{178} + \frac{G_5 \cdot 2 \cdot 17}{132} = \frac{82,9 \cdot 2 \cdot 17}{178} + \frac{739,7 \cdot 2 \cdot 17}{132} = 15,83 + 190,5 \approx 206,3$$

Общее количество аммиака:  $G_{NH_3} = G_{NH_3} + G_{NH_3} = 895,8 + 206,3 \approx 1102 \text{ кг}$ .

В аммонизированной пульпе содержится:

	кг	%
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	72,47 (~72,5)	0,56
$\text{AlPO}_4$ . . . . .	160,9	1,25
$\text{FePO}_4$ . . . . .	162,6	1,26
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . . . . .	82,9	0,64
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	7·39,7	5,73
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . . . . .	$\frac{5344,8 \cdot 0,7 \cdot 115}{71} = 6059,9$	46,96
$\text{H}_3\text{PO}_4$ . . . . .	$\frac{5344,8 \cdot 98 \cdot 0,3}{71} = 2213,2$	17,15
$\text{H}_2\text{O}^*$ . . . . .	$\frac{11798 (100 - 71)}{100} - 7,6 = 3413,8$	26,45
<b>Всего . . .</b>	<b>12905,5 (<math>\approx 12\ 906</math>)</b>	<b>100,00</b>

\* Без учета испарившейся воды; 7,6 кг воды расходуется на образование дикальцийфосфата; 71,0 — суммарное содержание в фосфорной кислоте  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и примесей.

**Пример VII.38.** Используя данные предыдущего примера, вычислить количество испарившейся воды за 1 ч, если кислота и аммиак поступают с температурой  $40^\circ$ , а температура отходящей пульпы равна  $125^\circ\text{C}$ .

**Решение.** Количество испарившейся воды вычисляют по уравнению теплового баланса. Теплота поступает с аммиаком ( $Q_{\text{NH}_3}$ ), фосфорной кислотой ( $Q_{\text{ф.к}}$ ), а также за счет реакций нейтрализации и образования ( $Q_p$ ), а расходуется на нагревание пульпы ( $Q_{\text{под}}$ ) и испарение воды ( $Q_{\text{исп}}$ ); кроме того, учитывают и теплотери в окружающую среду ( $Q_{\text{пот}}$ ).

Если принять теплотери равными 3% от прихода теплоты, то все величины за исключением определяемой  $Q_{\text{исп}}$  могут быть легко вычислены.

### Приход теплоты

Поступает теплоты, МДж/ч:

с газообразным аммиаком —

$$Q_{\text{NH}_3} = G_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3} t = 1102 \cdot 1,968 \cdot 40 = 86,75$$

с 47%-ной кислотой —

$$Q_{\text{ф.к}} = G_{\text{ф.к}} C_{\text{ф.к}} t = 11\ 798 \cdot 2,052 \cdot 40 = 968,39$$

За счет реакции нейтрализации фосфорной кислоты, образования сульфата и кремнефторида аммония (пренебрегая малым количеством теплоты, выделяемой при других реакциях):

$$Q_p = G' q_{\text{нейтр}} + G_4 q_4 + G_5 q_5 = \frac{895,8}{17} \cdot 75,36 + \frac{190,5}{2 \cdot 17} \cdot 193,85 + \\ + \frac{15,83}{2 \cdot 17} \cdot 159,1 = 3971,03 + 1086,13 + 74,08 = 5131,24 \text{ МДж/ч}$$

Здесь: 75,36, 193,85 и 159,1 — тепловые эффекты реакций образования  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , МДж/моль.

Общий приход теплоты:  $Q_{\text{прих}} = 86,75 + 968,39 + 5131,24 = 6186,38$  МДж/ч.

### Расход теплоты

Для нагревания аммонизированной пульпы до  $125^\circ$  необходимо:

$$Q_{\text{под}} = 12\,906 \cdot 2,219 \cdot 125 = 3579,80 \text{ МДж/ч}$$

Теплопотери:

$$Q_{\text{пот}} = 0,03Q_{\text{прих}} = 0,03 \cdot 6186,38 = 185,59 \text{ МДж/ч}$$

Количество испаряющейся воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_{\text{исп}}}{i_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{Q_{\text{прих}} - Q_{\text{под}} - Q_{\text{пот}}}{i_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{6186,38 - 3579,80 - 185,59}{2,19} = \frac{2420,99}{2,19} = 1105,5 \text{ кг/ч или}$$

$$\frac{1105,5 \cdot 1000}{11\,798} = 93,7 \text{ кг на } 1000 \text{ кг кислоты (47\% } \text{P}_2\text{O}_5\text{)}$$

**Пример VII.39.** Производительность сушильного барабана цеха производства нитроаммофоски составляет 600 000 т в год высушенного продукта состава  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 17 : 17 : 17$ , содержащего 0,5% влаги. В полученном высушенном гранулированном материале содержится частиц:

с размерами >4 мм	.....	25%
с размерами <2 мм	.....	25%
с размерами 2—4 мм (товарная фракция)	.....	50%

В гранулятор возвращают мелкую фракцию, измельченную крупную фракцию и часть товарной фракции.

Определить часовой расход выпускаемого товарного продукта и количество циркулирующего ретура, если в процессе сушки 0,7% нитроаммофоски уносится в виде пыли, возвращаемой с ретуром в гранулятор, а при гранулировании уносится 5% продукта в виде пыли, также присоединяемой к ретуру.

*Решение.* Количество нитроаммофоски, кг/ч, получаемой в виде высушенного продукта —

$$G_{\text{ч}} = \frac{G_{\text{год}}}{365 \cdot 24} = \frac{600\,000}{8\,760} \cdot 100 = 68\,500$$

в нем содержится

$$\text{абсолютно сухого продукта } G'_{\text{ч}} = \frac{68\,500 \cdot 99,5}{100} = 68\,160$$

$$\text{воды } G''_{\text{ч}} = 68\,500 - 68\,160 = 340$$

С учетом уносимой пыли количество образующегося продукта:

$$G_{\text{прод}} = 68\,500 \cdot 1,007 = 68\,980 \text{ кг}$$

Уносится в виде пыли и возвращается в гранулятор:

$$G'_{\text{рет}} = 68\,980 - 68\,500 = 480 \text{ кг}$$

Количество ретура, возвращаемого из сушилки в гранулятор, составляется из 50% мелкой и крупной фракции высушенного продукта, некоторого количества  $x$  товарной его фракции и определяется в зависимости от кратности ретура и массового отношения возвращаемого материала к отводимому в качестве продукта ( $n = 3,5-10$ ). Если принять  $n = 5$ , то очевидно:

$$\frac{0,5 + x}{0,5 - x} = \frac{5}{1}; \quad x = 0,33$$

Следовательно, из 1 части высушенного и просеянного продукта 0,33 части в виде средней (товарной) фракции и 0,5 части в виде мелкой и крупной фракций возвращается в гранулятор в виде ретура, а отводится продукта 0,17 части.

Таким образом, для получения часового количества продукта потребуется смеси:

$$68\,500 \cdot 6 = 411\,000 \text{ кг/ч}$$

В том числе ретура 342 500 кг, в состав которого входит мелкой и крупной фракции 205 500 кг, средней товарной фракции  $205\,500 \cdot 2/3 = 137\,000$  кг.

С учетом пыли, уносимой из сушильного барабана и возвращаемой в гранулятор, оборот материалов возрастет на 0,7% и составляет по высушенной массе:

$$68\,980 \cdot 6 = 413\,880 \text{ кг, т. е. увеличится на } 480 \cdot 6 = 2880 \text{ кг}$$

Это составляет 0,85% от общего количества ретура и несущественно отразится на кратности его

С учетом возвращаемой в гранулятор пыли, уносимой при гранулировании, кратность ретура в процессе гранулирования

$$n_{\text{ф}} = \frac{342\,500 + 2\,880 + 413\,880 \cdot 0,005}{68\,500} = \frac{347\,450}{68\,500} = 5,05$$

**Пример VII.40.** Определить часовой приход в гранулятор основных реагентов (не считая ретура), необходимых для получения 40 т нитроаммофоски, содержащей 17% N, 17%  $P_2O_5$  и 17%  $K_2O$ , если в поступающем плаве аммиачной селитры содержится 97%  $NH_4NO_3$ , в жидком аммиаке — 99,3%  $NH_3$ . Раствор фосфатов аммония содержит  $NH_3$  и  $H_3PO_4$  в мольном отношении 0,7/1. Его получают из фосфорной (47%  $P_2O_5$ ) кислоты (содержанием примесей в кислоте можно пренебречь). В грануляторе фосфорная кислота нейтрализуется до мольного отношения

$\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,05$ . Используемый хлористый калий содержит 98% KCl в сухом веществе и 1% влаги.

Расчет ведем на 1000 кг нитроаммофоски.

*Решение.*

В 1000 кг продукта содержится 170 кг N, 170 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 170 кг  $\text{K}_2\text{O}$ .

Количество необходимого хлористого калия:

$$G_{\text{KCl}} = \frac{170 \cdot 2 \cdot 74,5}{94 \cdot 0,98} = 275 \text{ кг}$$

С ним вносится воды:  $W = (275 \cdot 1)/99 = 2,78$  кг.

Вычислим количество раствора фосфатов аммония.

Начальное количество вносимой фосфорной кислоты:

$$G_{\text{ф.к}}^{\text{н}} = 170/0,47 = 361,7 \text{ кг.}$$

С исходной фосфорной кислотой на стадии получения раствора фосфата аммония вносится воды:

$$361,7 - 170 \frac{98}{71} = 361,7 - 234,6 = 127,1 \text{ кг}$$

При нейтрализации кислоты до мольного отношения  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7/1$ :

образуется фосфата аммония —

$$G_{\text{ф.а}} = \frac{(361,7 - 127,1) \cdot 0,7 \cdot 115}{98} = 192,7 \text{ кг}$$

остается несвязанной фосфорной кислоты —

$$G_{\text{ф.к}}^{\text{к}} = 234,6 \cdot 0,3 = 70,38 \text{ кг}$$

Остается воды с учетом испарения 90—95 кг (в среднем 93 кг) воды на 1000 кг исходной кислоты:

$$127,1 - \frac{361,7 \cdot 93}{1000} = 127,1 - 33,64 = 93,46 \text{ кг}$$

Таким образом, количество раствора фосфатов аммония равно:

$$192,7 + 70,38 + 93,46 = 356,5 \text{ кг}$$

Находим количество аммиака, подаваемого в гранулятор. При мольном отношении  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  в продукте после гранулирования, равном 1,05, количество аммиака, реагирующего с фосфорной кислотой в грануляторе:

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{г}} = \frac{(1,05 - 0,7) \cdot 234,6 \cdot 17}{98} = 14,24 \text{ кг}$$

В нейтрализатор вводится аммиака:

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{н}} = \frac{0,7 \cdot 234,6 \cdot 17}{98} = 28,49 \text{ кг}$$



Всего связано аммиака с фосфорной кислотой

$$G_{\text{NH}_3} = 14,24 + 28,49 = 42,73 \text{ кг}$$

в том числе азота:

$$G_{\text{N}} = \frac{42,73 \cdot 14}{17} = 35,19 \text{ кг}$$

Количество плава аммиачной селитры, поступающего в гранулятор, определяется по разности между общим количеством азота, содержащимся в нитроаммофоске, и количеством азота, вводимого с фосфатом аммония:

$$G_{\text{амс}} = (170 - 35,19) \cdot \frac{100}{33,95} = 397,1 \text{ кг}$$

Здесь  $33,95 = \frac{28 \cdot 100 \cdot 0,97}{80}$  содержание (%) азота в поступающем плаве аммиачной селитры.

С аммиачной селитрой вносится воды:

$$W_{\text{вс}} = \frac{3 \cdot 397,1}{97} = 12,28 \text{ кг}$$

Общее количество материалов, поступающих в гранулятор (на 1000 кг продукта):

	кг
хлористый калий . . . . .	275,0
раствор фосфата аммония . . . . .	356,5
аммиак жидкий . . . . .	42,73
аммиачная селитра . . . . .	397,1
Всего . . . . .	1071,33

**Пример VII.41.** Гранулятор-аммонизатор, служащий для гранулирования нитроаммофоски, имеет длину  $L = 6$  м и диаметр  $D = 4$  м. Определить частоту вращения барабана и теоретическое время пребывания материала в нем, если степень заполнения гранулятора равна 0,2, а наклон его по отношению к горизонту составляет  $\alpha = 2^\circ$ .

*Решение.* Частоту вращения барабана выбирают такой, при которой обеспечивается передвижение массы частиц вверх по стенке цилиндра, а затем ссыпание его вниз. Для этого скорость вращения барабана не должна превышать критическую  $n_{\text{кр}}$ , когда под влиянием центробежной силы частицы прижимаются к поверхности барабана и не ссыпаются вниз.

Критическая скорость вращения барабана в 1 мин определяется в зависимости от его диаметра ( $D$ , м) по следующей формуле:

$$n_{\text{кр}} = 42,3/\sqrt{D}$$

В зависимости от свойств материала фактическая скорость вращения  $n_{\phi}$  составляет разную долю от  $n_{кр}$ . Для гранулирования сложных удобрений  $n_{\phi}$  должна быть  $\sim 35\%$  от  $n_{кр}$ :

$$n_{\phi} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \cdot 0,35 = \frac{42,3 \cdot 0,35}{\sqrt{4}} = 7,4 \text{ об/мин}$$

Теоретическое время пребывания материала в грануляторе ( $\tau_r$ , мин) определяют по формуле

$$\tau_r = \frac{mkL}{Dn \operatorname{tg} \alpha}$$

где  $m$  — коэффициент, зависящий от отношения жидких и твердых веществ в грануляторе и гранулометрического состава продукта;

$k$  — коэффициент, зависящий от устройства барабана ( $L$ ,  $D$  и  $\alpha$ ).

При степени заполнения барабана  $\beta = 0,2$  (по перерабатываемому материалу без учета ретура) примем  $m = 1,0$  и  $k = 2,0$ :

$$\tau_r = \frac{1,0 \cdot 2,0 \cdot 6}{7,4 \cdot 4 \cdot \operatorname{tg} 2} = \frac{12}{7,4 \cdot 4 \cdot 0,035} = 11,6 \text{ мин}$$

На практике фактическое время пребывания материала в грануляторе в 1,3—1,8 раза больше вычисленного.

**Пример VII.42.** В цехе нитроаммофоски в гранулятор-аммонизатор длиной 6 м и диаметром 4 м поступает в 1 ч 0,5 т жидкого аммиака; 12,5 т хлористого калия; 17,5 т плава аммиачной селитры и 15,5 т раствора фосфата аммония. Вычислить время пребывания поступающих материалов в грануляторе при степени заполнения ими объема аппарата, равной 0,2, и насыпной плотности массы, равной 1150 кг/м<sup>3</sup>.

*Решение.*

$$\tau = \frac{3600 \cdot 0,2 \cdot 0,785 D^2 L}{V_{\text{мат}}} = \frac{3600 \cdot 0,2 \cdot 0,785 \cdot 4^2 \cdot 6}{40} = 1356,5 \text{ с} = 22,6 \text{ мин}$$

Здесь  $V_{\text{мат}}$  — объем поступающих в гранулятор реагентов:

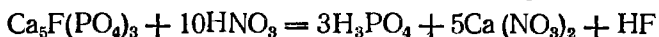
$$V_{\text{мат}} = \frac{500 + 12\,500 + 17\,500 + 1\,550}{1150} = \frac{46\,000}{1150} = 40 \text{ м}^3/\text{ч}$$

### Производство комплексных удобрений азотнокислотным разложением фосфатов

Производство комплексных удобрений этим методом состоит из двух стадий:

получение азотнокислотной вытяжки разложением природного фосфата — апатитового концентрата или фосфорита азотной кислотой;

переработка азотнокислотной вытяжки в конечный продукт. Азотнокислотная вытяжка, получаемая по реакции



представляет собой раствор фосфорной кислоты и нитрата кальция. Кроме того, она содержит продукты взаимодействия примесей сырья с азотной кислотой. Жидкая фаза образующейся пульпы содержит различные количества  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; в твердой фазе остаются нерастворимые вещества. Разлагать фосфаты можно смесью азотной кислоты с серной или фосфорной кислотами, а также с сульфатом аммония или калия.

Переработка вытяжки в конечные продукты заключается в нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком и выделении части кальция в виде нефосфатных соединений, так как в удобрении отношение  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  должно быть меньше, чем в исходном сырье. В зависимости от метода выделения из системы или связывания части кальция различают следующие способы переработки азотнокислотной вытяжки и получения комплексных удобрений:

вымораживание нитрата кальция из раствора;

осаждение избытка кальция в виде  $\text{CaCO}_3$  путем карбонизации аммонизируемой пульпы (карбонатный способ);

осаждение избытка кальция в виде  $\text{CaSO}_4$  серной кислотой (азотно-сернокислотный способ) или сульфатами аммония, натрия или калия (сульфатный способ); выделение кальция из раствора этими методами можно совмещать с процессом азотнокислотного разложения фосфата; это позволяет при определенных условиях провести процесс с уменьшенным расходом азотной кислоты (при неполной норме азотной кислоты в расчете на  $\text{CaO}$ );

введение в систему дополнительного количества фосфорной кислоты (экстракционной или термической) для получения требуемого соотношения между  $\text{CaO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Полученную тем или иным способом нейтрализованную пульпу смешивают с калийной солью (если она не была введена раньше в процессе подготовки пульпы) и высушивают в смеси с ретуром готового продукта.

**Пример VII.43 [15].** Составить материальный расчет получения азотнокислотной вытяжки разложением апатитового концентрата 45%-ной  $\text{HNO}_3$ . Избыток кислоты — 5% от стехиометрического количества. Состав апатитового концентрата, %:

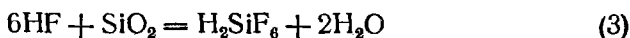
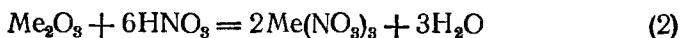
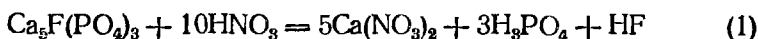
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	39,4	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,84
$\text{CaO}$ . . . . .	51,8	$\text{SiO}_2$ . . . . .	1,51
$\text{Ce}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,95 *	Н. о. . . . .	1,97
F . . . . .	3,03	$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0,5

\* Все лантаниды условно рассчитаны на церий.

Степень извлечения компонентов апатита при разложении  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  — 98%, фтора — 95%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 70%.

За основание расчета принимаем 1000 кг апатитового концентрата.

*Решение.* При расчете материальных соотношений исходим из следующих основных реакций:



Кроме того, учитываем степень извлечения компонентов.

Находим количества образующихся продуктов.

Согласно реакции (1), образуется, кг:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \quad \frac{1000 \cdot 0,518 \cdot 0,98 \cdot 164}{56} = 1486,7$$

[164 и 56 — молекулярные массы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CaO}$ ];

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad \frac{1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 98}{142} = 532,9$$

[98 и 142 — молекулярные массы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ];

$$\text{HF} \quad \frac{1000 \cdot 0,0303 \cdot 0,95 \cdot 20}{19} = 30,3$$

[20 — молекулярная масса HF; 19 — атомная масса фтора].

Согласно реакции (2), образуется, кг:

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \quad \frac{1000 \cdot 0,0084 \cdot 0,7 \cdot 2 \cdot 242}{160} = 17,89$$

[242 и 160 — молекулярные массы  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ];

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \quad \frac{1000 \cdot 0,0095 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 326}{328} = 18,50$$

[326 и 328 — молекулярные массы  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ].

Согласно реакции (3) образуется  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (без учета ее гидролиза, а также неполноты разложения фтористых соединений, в частности  $\text{CaF}_2$ ; см. ниже):

$$\frac{30,30 \cdot 144}{6 \cdot 20} = 36,36 \text{ кг}$$

(144 и 20 — молекулярные массы  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и HF).

При этом расходуется  $\text{SiO}_2$ :  $(36,36 \cdot 60)/144 = 15,1$  кг (60 — молекулярная масса  $\text{SiO}_2$ ).

Таким образом, на образование  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  расходуется все количество  $\text{SiO}_2$ , находящееся в апатите ( $1000 \cdot 0,0151 = 15,1$  кг).

Определяем количество необходимой 100%-ной  $\text{HNO}_3$ , кг:  
 согласно реакции (1)  $(1486,7 \cdot 2 \cdot 63) / 164 = 1142,9$   
 163 — молекулярная масса  $\text{HNO}_3$ ;  
 согласно реакциям (2) на разложение —

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \frac{17,79 \cdot 6 \cdot 63}{2 \cdot 242} = 13,9$$

$$\text{Ce}_2\text{O}_3 \frac{18,50 \cdot 6 \cdot 63}{2 \cdot 326} = 10,7$$

Всего кислоты:  $1142,2 + 13,9 + 10,7 = 1166,8$  кг.

Учитывая, что разложение ведется при 5%-ном избытке азотной кислоты, необходимо ее ввести:

$$1166,8 \cdot 1,05 = 1225,1 \text{ кг}$$

Приимая потерю  $\text{HNO}_3$  в процессе равной 1% от теоретического расхода, находим, что всего потребуется кислоты

$$1166,8 \cdot 1,06 = 1236,8 \text{ кг}$$

и потеря ее составляет:

$$1236,8 - 1225,1 = 11,7 \text{ кг}$$

Количество 45%-ной  $\text{HNO}_3$ , которое нужно ввести в процесс

$$1236,8 / 0,45 = 2748,4 \text{ кг}$$

Останется свободной  $\text{HNO}_3$  в системе:  $1236,8 - 1166,8 - 11,7 = 58,3$  кг.

Находим количество воды в системе, кг

поступает с азотной кислотой  $2748,4 - 1236,8 = 1511,6$   
 образуется согласно реакциям (2) при разложении —

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \frac{1000 \cdot 0,0084 \cdot 0,7 \cdot 3 \cdot 18}{160} = 1,98 \text{ кг} \approx 2,0$$

$$\text{Ce}_2\text{O}_3 \frac{1000 \cdot 0,0095 \cdot 0,98 \cdot 3 \cdot 18}{328} = 1,53 \approx 1,5$$

образуется воды согласно реакции (3) в результате связывания 30,3 кг  $\text{HF}$  в  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  —

$$\frac{30,3 \cdot 2 \cdot 18}{6 \cdot 20} = 9,09$$

с апатитовым концентратом поступает —

$$1000 \cdot 0,005 = 5,0$$

Всего воды:  $1511,6 + 1,98 + 1,53 + 9,09 + 5,0 = 1529,2$  кг.

В результате разложения апатита азотной кислотой образуются:

жидкая фаза, содержащая	кг	твердая фаза, содержащая	кг
HNO <sub>3</sub> . . . . .	58,3	CaO . . . . .	518 · 0,02 = 10,36
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	532,9	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	394 · 0,02 = 7,88
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1486,7	F* . . . . .	30,3 · 0,05 = 1,52
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	17,8	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,5 · 0,02 = 0,19
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	18,5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8,4 · 0,3 = 2,52
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> . . . . .	36,4	Н. о. . . . .	1000 · 0,0197 = 19,7
H <sub>2</sub> O . . . . .	1529,2		
<b>Всего . . . . .</b>	<b>3679,8</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>42,17</b>

\* Для упрощения расчет ведут на содержание элементарного фтора, не учитывая соединений его с другими элементами например в виде CaF<sub>2</sub> и др.

Потери 100%-ной HNO<sub>3</sub> составляют 11,7 кг (см. выше). Количество теряемой вместе с азотной кислотой воды определяем по разности между общим приходом материалов и вычисленным количеством уходящих продуктов.

Всего поступает в систему: 1000 + 2748,4 = 3748,4 кг.

Всего уходит из системы: 3679,8 + 42,17 + 11,7 = 3733,6 кг.

В том числе азотнокислотной вытяжки:

3733,6 — 11,7 = 3721,9 кг.

Таким образом, теряется воды в парах вместе с азотной кислотой:

$$3748,4 - 3733,6 = 14,73 \text{ кг}$$

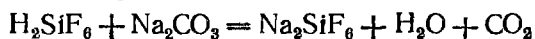
Составляем материальный баланс азотнокислотного разложения апатита:

Приход	кг	Расход	кг
апатитовый концентрат . . .	1000,0	азотнокислотная вытяжка	3721,9
45%-ная HNO <sub>3</sub> . . . . .	2748,4	в том числе	
в том числе		жидкая фаза . . . . .	3680,30
HNO <sub>3</sub> . . . . .	1236,8	твердая фаза . . . . .	42,17
H <sub>2</sub> O . . . . .	1511,6	пары . . . . .	26,43
		в том числе	
		HNO <sub>3</sub> . . . . .	11,7
		H <sub>2</sub> O . . . . .	14,73
<b>Всего . . . . .</b>	<b>3748,4</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>3748,4</b>

**Пример VII.44.** Составить материальный расчет осаждения кремнефторида натрия из азотнокислотной вытяжки, полученной разложением 1000 кг апатитового концентрата.

Азотнокислотная вытяжка имеет состав, приведенный выше. Расход 20%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на осаждение фтора составляет 300% от стехиометрического количества. В осадок переходит 80% фтора, содержащегося в растворе

*Решение.* Находим количество кремнефторида натрия, образующегося согласно реакции:



Прореагирует  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с содой

$$36,4 \cdot 0,8 = 29,1 \text{ кг}$$

где 36,4 — количество  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , содержащегося в жидкой фазе пульпы, кг.

Останется  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в растворе:  $36,4 - 29,1 = 7,3$  кг.

Образуется  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :

$$(29,1 \cdot 188) / 144 = 38,0 \text{ кг}$$

Количество соды, необходимой для осаждения  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :

$$(29,1 \cdot 106) / 144 = 21,4 \text{ кг}$$

Расход соды с учетом применяемого 200%-ного избытка ее

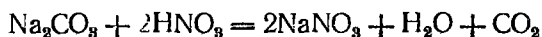
$$21,4 + 21,4 \cdot 2 = 64,2 \text{ кг}$$

или в виде 20%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$64,2 / 0,2 = 321,1 \text{ кг}$$

С этим раствором поступает воды:  $321,1 - 64,2 = 456,9$  кг.

Количество азотной кислоты, расходуемой на связывание избытка соды согласно реакции:



$$\frac{42,8 \cdot 2 \cdot 63}{106} = 50,9 \text{ кг}$$

При этом образуется  $\text{NaNO}_3$ :  $(42,8 \cdot 2 \cdot 85) / 106 = 68$  кг.

Количество воды, кг:

образующейся при взаимодействии соды с кремнефтористоводородной кислотой —

$$(29,1 \cdot 18) / 144 = 3,64$$

образующейся при взаимодействии соды с азотной кислотой —

$$(42,8 \cdot 18) / 106 = 7,27$$

Всего воды:  $3,64 + 7,27 = 10,91$  кг.

Общее количество воды в растворе после осаждения кремнефторида натрия (без учета воды в пульпе):

$$256,92 + 10,91 = 267,83 \text{ кг}$$

Количество двуокиси углерода, кг:

выделившейся при образовании кремнефторида натрия —

$$(29,09 \cdot 44) / 144 = 8,89$$

выделившейся при образовании нитрата натрия —

$$(42,82 \cdot 44) / 106 = 17,77$$

Всего двуокиси углерода:  $8,89 + 17,77 = 26,66$  кг

Количество оставшейся свободной азотной кислоты:  $58,3 - 50,9 = 7,4$  кг.

Составляем материальный баланс осаждения кремнефторида натрия из азотнокислотной вытяжки (на 1000 кг апатитового концентрата):

Приход	кг	Расход	кг
кремнефтористоводородная кислота . . . . .	36,4	кремнефторид натрия . . . . .	38,0
100%-ная $\text{HNO}_3$ . . . . .	58,3	нитрат натрия . . . . .	68,6
сода (100% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) . . . . .	64,2	вода . . . . .	267,83
вода с раствором соды . . . . .	256,9	двуокись углерода . . . . .	26,7
		100%-ная $\text{HNO}_3$ . . . . .	7,4
		кремнефтористоводородная кислота . . . . .	7,3
<b>Всего . . . . .</b>	<b>415,8</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>415,8</b>

Составы получаемых:

обесфторенной азотнокислотной вытяжки	кг	шлама	кг
$\text{HNO}_3$ . . . . .	7,40	нерастворимые примеси . . . . .	42,17
$\text{H}_3\text{PO}_4$ . . . . .	532,95	кремнефторид натрия . . . . .	37,98
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	1486,7		
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	17,79		
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . . . . .	18,50		
$\text{NaNO}_3$ . . . . .	68,67		
$\text{H}_2\text{SiF}_6$ . . . . .	7,27		
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1797,03		
<b>Всего . . . . .</b>	<b>3936,31</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>80,15</b>

Всего получается обесфторенной вытяжки (включая шлам):  
 $3936,31 + 80,15 = 4016,46$  кг

То же получим, суммируя количества азотнокислотной вытяжки (до обесфторивания) и содового раствора, за вычетом двуокиси углерода:

$$3679,80 + 42,17 + 321,15 - 26,66 = 4016,46 \text{ кг}$$

**Пример VII.45.** Составить материальный расчет нейтрализации обесфторенной азотнокислотной вытяжки с учетом получения сложного удобрения, в котором массовое отношение  $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1/1$ .

**И с х о д н ы е д а н н ы е**

Из общего количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащейся в удобрении, 80% находится в цитратнорастворимой форме (в виде  $\text{CaHPO}_4$ ) и 20% в водорастворимой форме (в виде  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

Избыточный кальций выводится из вытяжки охлаждением. Отделяемый кристаллический осадок нитрата кальция содержит 8%  $\text{HNO}_3$ . После кислотной промывки соли содержание в ней кислоты увеличивается на 1,6%.

Нейтрализация вытяжки производится 100%-ным газообразным аммиаком.



Состав раствора азотнокислотной вытяжки после обесфторивания на 1000 кг апатитового концентрата следующий, кг:

Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1486,7	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	18,50
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	532,95	NaNO <sub>3</sub> . . . . .	68,67
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> . . . . .	7,27	H <sub>2</sub> O . . . . .	1797,03
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	17,79	HNO <sub>3</sub> . . . . .	7,40

Стехиометрический расход азотной кислоты на разложение 1000 кг апатитового концентрата 1166,8 кг (стр. 388).

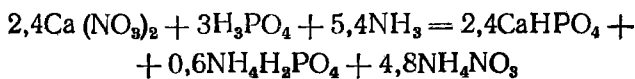
За основание расчета принимаем 1000 кг апатитового концентрата.

### Решение.

При нейтрализации аммиаком исходной азотнокислотной вытяжки

$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 6\text{NH}_3 = 3\text{CaHPO}_4 + 6\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
образуется дикальцийфосфат, в котором P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> полностью находится в цитратнорастворимой форме.

Для получения продукта, содержащего 20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в водорастворимой форме, необходимо оставить в растворе такое количество Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, которое определяется уравнением реакции нейтрализации:



При этом отношении содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в CaHPO<sub>4</sub> к его содержанию в NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> составляет

$$2,4/0,6 = 80/20$$

что и требуется по заданию.

Таким образом, из азотнокислотной вытяжки необходимо выкристаллизовать из каждых 5 моль 2,6 моль Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, что составляет 52%.

Так как в исходном растворе содержится 1486,7 кг Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, количество нитрата кальция, которое необходимо выделить из раствора, составит:

$$(1486,7 \cdot 2,6)/5 = 773,1 \text{ кг}$$

Количество нитрата кальция, остающегося в растворе и подлежащего переработке:

$$1486,7 - 773,1 = 713,6 \text{ кг}$$

Это составляет 48% от общего количества Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Расход (в кг) фосфорной кислоты (в расчете на H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) на образование:

$$\text{дикальцийфосфата } (713,62 \cdot 98)/164 = 426,43$$

$$\text{моноаммонийфосфата } \frac{713,62 \cdot 0,6 \cdot 98}{2,4 \cdot 164} = 106,61$$

Всего кислоты:  $426,43 + 106,61 = 533,04$  кг.

Так как в вытяжке содержится несколько меньше фосфорной кислоты, а именно 532,95 кг, то вся она расходуется в процессе нейтрализации. Поэтому количество перерабатываемого нитрата кальция составит:

$$(532,95 \cdot 713,62) / 533,04 = 713,50 \text{ кг}$$

Количество нитрата кальция, остающегося в растворе непереработанным после нейтрализации:

$$713,62 - 713,50 = 0,12 \text{ кг}$$

При этом получится, кг:

$$\text{дикальцийфосфата } (713,5 \cdot 136) / 164 = 591,7$$

$$\text{моноаммонийфосфата } \frac{713,5 \cdot 0,6 \cdot 115}{2,4 \cdot 164} = 125,1$$

Находим количество необходимого аммиака, кг:

на реакцию образования  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  —

$$\frac{713,5 \cdot 5,4 \cdot 17}{2,4 \cdot 164} = 166,41$$

на нейтрализацию свободной азотной кислоты —

$$\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3; (7,4 \cdot 17) / 63 = 2,00$$

на нейтрализацию свободной кремнефтористоводородной кислоты —

$$\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NH}_3 = 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6; \frac{7,21 \cdot 2 \cdot 17}{144} = 1,72$$

Всего аммиака:

$$166,41 + 2,00 + 1,72 = 170,13 \approx 170 \text{ кг}$$

При нейтрализации образуется  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :  $7,4 + 2,0 = 9,6$  кг. Рассчитываем количества азота.

В аммиаке содержится азота:  $(170 \cdot 14) / 17 = 140$  кг.

Содержание азота в продуктах азотнокислотного разложения, кг:

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \frac{18,50 \cdot 3 \cdot 14}{326} = 2,38$$

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \frac{17,79 \cdot 3 \cdot 14}{242} = 3,09$$

$$\text{NaNO}_3 \frac{68,67 \cdot 14}{85} = 11,31$$

При нейтрализации из  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  перешло нитратного азота, кг:

$$\frac{713,5 \cdot 4,8 \cdot 14}{2,4 \cdot 164} = 121,82$$

в виде  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $\frac{121,82 \cdot 80}{14} = 696,11$

в виде  $\text{HNO}_3$   $\frac{121,82 \cdot 63}{14} = 548,19$

Общее количество азота в пульпе:  
 $140,0 + 2,38 + 3,09 + 11,31 + 121,82 = 278,60$  кг.

Количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащееся в нитрофоске:

$$\frac{532,95 \cdot 142}{2 \cdot 98} = 386,12 \text{ кг}$$

При заданном соотношении  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{N} = 1/1$  на 386,12 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  в составе нитрофоски должно содержаться 386,12 кг азота.

Недостающее количество азота, а именно:

$$386,12 - 278,60 = 107,52 \text{ кг}$$

восполняется в виде нитрата аммония, получаемого при нейтрализации аммиаком вводимой в пульпу дополнительной азотной кислоты.

Количество нитрата аммония, соответствующее 107,52 кг азота, составляет:

$$\frac{107,52 \cdot 80}{2 \cdot 14} = 307,20 \text{ кг}$$

При этом потребуется дополнительно, кг:  
азотной кислоты (в расчете на  $\text{HNO}_3$ ) —  
 $(307,20 \cdot 63)/80 = 241,9$

аммиака  $(307,20 \cdot 17)/80 = 65,28$

Общий расход аммиака:  $170,13 + 65,28 = 235,41$  кг

Количество  $\text{HNO}_3$ , содержащейся в выводимом при охлаждении нитрате кальция, находим по количеству выделяющегося четырехводного нитрата кальция, которое равно

$$(773,08 \cdot 236)/164 = 1112,5 \text{ кг}$$

где 236 — молекулярная масса  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Тогда количество азотной кислоты, уносимой выделяющейся при охлаждении вытяжки солью (при содержании в ней 8%  $\text{HNO}_3$ ), будет:

$$\frac{1112,5 \cdot 8}{100 - 8} = 96,74 \text{ кг}$$

Общая масса выделяющейся смеси  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ :

$$1112,5 + 96,74 = 1209,24 \approx 1209,2 \text{ кг}$$

После промывки нитрата кальция на центрифуге кислотой содержание в нем свободной азотной кислоты увеличивается на 1,6%, что соответствует:

$$\frac{1209,2 \cdot 1,6}{100 - 1,6} = 19,66 \text{ кг } \text{HNO}_3$$

Общее количество азотной кислоты в четырехводном нитрате кальция после промывки составит:

$$96,74 + 19,66 = 116,40 \text{ кг}$$

Общее количество дополнительно вводимой кислоты:  
 $241,9 + 116,40 = 358,3 \text{ кг}$ .

Материальный баланс 100%-ной  $\text{HNO}_3$  в производстве нитрофоски азотнокислотным разложением апатитового концентрата (на 1000 кг апатита):

Приход	кг	Расход	кг
кислота на разложение апатитового концентрата . . .	1236,8	на образование азотнокислотной вытяжки, в том числе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ (по заданию) . .	1166,8
дополнительная кислота . . .	358,3	избыток $\text{HNO}_3$ на образование $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ( $58,3 + 241,9$ )	300,2
		уносится с выделившимися кристаллами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . . .	116,40
		потери $\text{HNO}_3$ . . . . .	11,7
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	1595,1	Всего . . . . .	1595,1

На промывку нитрата кальция направляют часть свежей (45%-ной)  $\text{HNO}_3$ , вводимой в процесс; затем в виде промывной кислоты ее возвращают в реактор для разложения апатита. Принимаем, что количество кислоты, расходуемой на промывку соли равно массе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , т. е. 1112,5 кг (стр. 394). В результате промывки кислота разбавляется маточным раствором. Отходящая промывная кислота, по опытным данным, содержит: 7%  $\text{CaO}$ , 8,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 30%  $\text{HNO}_3$ .

В кислоте, поступающей на промывку, содержится 100%-ной  $\text{HNO}_3$ :

$$1112,5 \cdot 0,45 = 500,6 \text{ кг}$$

Количество раствора, получаемого после промывки:  
 $500,6/0,3 = 1668,7 \text{ кг}$ .

Получаемый промывной раствор содержит, кг:

$\text{HNO}_3$  500,6

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \frac{1668,7 \cdot 0,07 \cdot 164}{56} = 342,1$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{1668,7 \cdot 0,085 \cdot 142}{98} = 205,5$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 1668,7 - 500,62 - 342,1 - 205,5 = 620,5$$

Всего . . . 1668,7

Далее найдем количество возвращаемого циркулирующего в процессе маточного раствора. Для улучшения кристаллизации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в реактор для разложения апатита возвращается часть маточного раствора, полученного после отделения выкристаллизовавшегося нитрата кальция. Возвращаемого раствора берут столько, чтобы количество содержащейся в нем  $\text{P}_2\text{O}_5$  было такое же, сколько ее вводится в апатитом.

Принимаем по опытным данным, что маточный раствор содержит 9%  $\text{CaO}$ , 18%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 12%  $\text{HNO}_3$ . Тогда количество маточного раствора, возвращаемого в реактор, составит:

$$(394 \cdot 100) / 18 = 2188,9 \text{ кг}$$

Циркулирующий маточный раствор содержит, кг:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \frac{2188,9 \cdot 9 \cdot 144}{100 \cdot 56} = 576,9$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \frac{2188,9 \cdot 18 \cdot 142}{100 \cdot 98} = 570,9$$

$$\text{HNO}_3 \frac{2188,9 \cdot 12}{100} = 262,7$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 2188,9 - 576,9 - 570,9 - 262,7 = 778,4$$

Всего . . . 2188,9

В соответствии с балансом азотной кислоты в процессе должно быть введено 1595,1 кг  $\text{HNO}_3$  (стр. 395). Из них 500,6 кг вводится с промывной кислотой. Следовательно, необходимо ввести  $\text{HNO}_3$ , кг:

$$100\% \text{-ной} \quad 1595,1 - 500,6 = 1094,5$$

$$45\% \text{-ной} \quad 1094,5 / 0,45 = 2432,2$$

В этом количестве кислоты содержится воды  
 $2432,2 - 1094,50 = 1337,70$  кг.

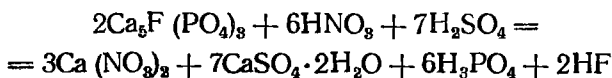
Составляем материальный баланс превращений азотных и фосфорных соединений при нейтрализации азотнокислотной вытяжки:

Приход	кг	Расход	кг
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1486,7	CaHPO <sub>4</sub> . . . . .	591,7
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	533,0	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	125,1
азотная кислота		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (подлежащий кристаллизации) . . . . .	773,1
в растворе после осаждения фтора . . . . .	7,4	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (в результате реакции нейтрализации)	
дополнительная для уравнивания соотношения		(696,11 + 9,6) . . . . .	705,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /N = 1/1 . . . . .	241,9	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (для уравнивания соотношения P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /N = 1/1)	307,2
аммиак на нейтрализацию (170,1 + 65,13) . . . . .	235,4		
<b>Всего . . . . .</b>	<b>2504,4</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>2502,8</b>

Невязка баланса, равная 1,6 кг или ~ 0,6%, обусловлена приближенностью вычислений.

### Производство нитрофоски азотно-сернокислотным способом

Нитрофоску с широким интервалом соотношений питательных веществ и различной долей P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в воднорастворимой форме получают при выделении из азотнокислотной вытяжки в твердую фазу части кальция в виде сульфата при помощи серной кислоты. При этом вводимая серная кислота идет также на разложение фосфата, т. е. для замены части азотной кислоты. Например, при получении продукта, содержащего в воднорастворимой форме 50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от его общего количества, необходимый расход кислот определяется уравнением



При дальнейшей аммонизации пульпы нитрат кальция переходит в цитратнорастворимый дикальцийфосфат, а оставшиеся 3 моль H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> образуют воднорастворимый моноаммонийфосфат. В этом случае расход серной кислоты составляет 70%, а азотной — 30% от общей нормы кислот. В зависимости от содержания воднорастворимой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в получаемом удобрении изменяется количество связываемой окиси кальция и соотношение между азотной и фосфорной кислотами.

На 1 моль CaO расходуется 1 моль H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а в преципитате 1 моль P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> связан с 2 моль CaO. Поэтому, если *n* — доля воднорастворимой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в продукте, то расход H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в моль

$$M_{H_2SO_4} = M_{CaO} - 2M_{P_2O_5}(1 - n)$$

где *M*<sub>CaO</sub> и *M*<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> — число моль CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в исходном фосфате.

Число молей азота в удобрении равно:

$$M_N = M_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 2M_{\text{NH}_4\text{HPO}_4}$$

Отсюда расход  $\text{HNO}_3$ , в моль:

$$M_{\text{HNO}_3} = 0,5 (M_N - 2M_{\text{P}_2\text{O}_5}n)$$

Если  $M_N$  — число молей азота, необходимое для получения готового продукта с заданным массовым отношением  $\text{N/P}_2\text{O}_5 = b$

$$M_N = \frac{142}{140} M_{\text{P}_2\text{O}_5}b = 10,14M_{\text{P}_2\text{O}_5}b$$

то

$$M_{\text{HNO}_3} = 0,5M_{\text{P}_2\text{O}_5}(10,14b - 2n)$$

На одном из заводов процесс проводят в батарее из 15-ти U-образных реакторов в одной технологической линии. В первых двух реакторах фосфат разлагается азотной кислотой, а в 3—5 реакторах — серной кислотой. Необходимое количество азотной кислоты (47—48%  $\text{HNO}_3$ ) загружают в первый реактор, куда подают одновременно полную норму апатита. В третий и четвертый реакторы вводят около 50—60% от общего количества серной кислоты (92—93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В пятом реакторе завершается разложение. При этом степень разложения сырья составляет 95—98%. Остальное количество (40—50%) серной кислоты одновременно с аммиаком подают в шестой и в последующие шесть реакторов (до 13-го). В 13 и 14 реакторы подают только аммиак. Последний реактор служит для смешения пульпы с хлористым калием. Полученная пульпа, содержащая 14—17%  $\text{H}_2\text{O}$ , поступает на гранулирование и сушку.

**Пример VII.46.** Определить расход серной и азотной кислот для получения из 1000 кг апатитового концентрата азотно-серно-кислотным способом нитрофоски, содержащей 20 и 40% от общего количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  в воднорастворимой форме при массовом отношении  $\text{N/P}_2\text{O}_5 = 1/1$ . Апатитовый концентрат содержит 39,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 51,5%  $\text{CaO}$ .

*Решение.* Расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $G_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) и  $\text{HNO}_3$  ( $G_{\text{HNO}_3}$ ) для получения нитрофоски, содержащей 20% воднорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 [M_{\text{CaO}} - 2M_{\text{P}_2\text{O}_5} (1 - n)]$$

Для 1000 кг апатитового концентрата:

$$M_{\text{CaO}} = 515/56 = 9,2; \quad M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 395/142 = 2,78 \text{ моль}$$

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 [9,2 - 2 \cdot 2,78 (1 - 0,2)] = 465,7 \text{ кг } 100\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$G_{\text{HNO}_3} = 63M_{\text{HNO}_3} = 63 \cdot 0,5M_{\text{P}_2\text{O}_5} (10,14b - 2n) =$$

$$= 63 \cdot 0,5 \cdot 2,78 (10,14 \cdot 1 - 2 \cdot 0,2) = 852,93 \text{ кг} =$$

$$= 853 \text{ кг } 100\% \text{-ной } \text{HNO}_3$$

Аналогично предыдущему находим расход  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  для получения нитрофоски, содержащей 40% воднорастворимой  $P_2O_5$ :

$$G_{H_2SO_4} = 98 [9,2 - 2 \cdot 2,78 (1 - 0,4)] = 574,67 \text{ кг } 100\% \text{-ной } H_2SO_4$$

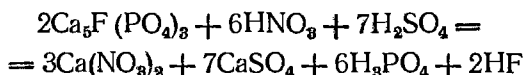
$$G_{HNO_3} = 63 \cdot 0,5 \cdot 2,78 (10,14 \cdot 1 - 2 \cdot 0,4) = 817,90 \text{ } 100\% \text{-ной } HNO_3$$

**Пример VII.47.** Составить материальный баланс разложения 1000 кг апатитового концентрата азотной и серной кислотами для производства нитрофоски в соотношении  $P_2O_{5\text{вод}}/P_2O_{5\text{нитр}} = 1/1$ . Апатитовый концентрат содержит: 39,4%  $P_2O_5$ ; 51,8%  $CaO$ ; 8,03%  $F$ ; 0,84%  $Fe_2O_3$ ; 0,95%  $Ce_2O_3$ ; 1,97% н. о.; 1,51%  $SiO_2$  и 0,5%  $H_2O$ . Разложение апатита ведется при последовательной подаче кислот — сначала азотной, концентрации 47%  $HNO_3$ , затем серной, концентрации 92,5%  $H_2SO_4$ .

Степень извлечения компонентов из апатитового концентрата в раствор составляет:  $P_2O_5$ ,  $F$  и  $CaO$  — 98%,  $Ce_2O_3$  — 95%,  $Fe_2O_3$  — 70%.

*Решение.*

Количество окиси кальция, переходящей в раствор в виде  $Ca(NO_3)_2$  согласно уравнению



составляет 30% от общего количества  $CaO$  в апатите:

$$G_{CaO} = 1000 \cdot 0,518 \cdot 0,3 \cdot 0,98 = 152,3 \text{ кг } CaO$$

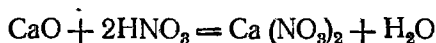
Количество необходимой 100%-ной  $HNO_3$ :

$$G_{HNO_3} = \frac{152,3 \cdot 63 \cdot 2}{56} = 342,7 \text{ кг}$$

С учетом 5%-ных потерь в отходящих газах:  $342,7 \cdot 1,05 = 359,8$  кг  $HNO_3$ .

В виде пара при этом выделяется:  $359,8 - 342,7 = 17,1$  кг  $HNO_3$ . (Здесь не учитывается дополнительное количество азотной кислоты, необходимое для уравнивания соотношения  $N/P_2O_5$  до 1/1; это количество вводят на стадии аммонизации пульпы).

По реакции



образуется, кг

$$\text{нитрата кальция } G_{Ca(NO_3)_2} = \frac{152,3 \cdot 164}{56} = 446,0$$

$$\text{воды } G'_{H_2O} = \frac{152,3 \cdot 18}{56} = 48,95$$



Количество необходимой серной кислоты для связывания в сульфат кальция оставшегося количества CaO:

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (G_{\text{CaO}_{\text{ап}}} - G_{\text{CaO}}) \frac{98}{56} = (1000 \cdot 0,518 \cdot 0,98 - 152,3) \frac{98}{56} = \\ = \frac{355,3 \cdot 98}{56} = 621,8 \text{ кг } 100\% \text{-ной } \text{H}_2\text{SO}_4$$

[ $G_{\text{CaO}_{\text{ап}}}$  — общее количество окиси кальция из разложившегося апатита, кг].

При взаимодействии оставшегося количества CaO с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по уравнению



образуется, кг:

$$\text{сульфата кальция } G_{\text{CaSO}_4} = (355,3 \cdot 136) / 56 = 862,9$$

$$\text{воды } G'_{\text{H}_2\text{O}} = (355,3 \cdot 18) / 56 = 114,2$$

В процессе разложения апатита в раствор переходит  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

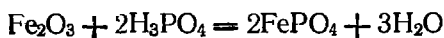
$$G_{\text{P}_2\text{O}_5} = 1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 = 386,1 \text{ кг}$$

При этом образуется, кг:

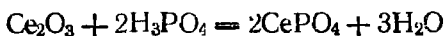
$$\text{фосфорной кислоты } G'_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{386,1 \cdot 98 \cdot 2}{142} = 532,9$$

$$\text{На образование кислоты расходуется воды } G''_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{386,1 \cdot 18 \cdot 3}{142} = \\ = 146,8$$

Количество фосфорной кислоты, расходуемой на образование фосфатов  $\text{Fe}(g'_{\text{H}_3\text{PO}_4})$  и  $\text{Ce}(g''_{\text{H}_3\text{PO}_4})$  по уравнениям



$$g'_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1000 \cdot 0,0084 \cdot 0,7 \cdot 2 \cdot 98}{160} = 7,2 \text{ кг } \text{H}_3\text{PO}_4$$



$$g''_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1000 \cdot 0,0095 \cdot 0,95 \cdot 2 \cdot 98}{328} = 5,4 \text{ кг } \text{H}_3\text{PO}_4$$

Количество свободной (несвязанной)  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = G'_{\text{H}_3\text{PO}_4} - (g'_{\text{H}_3\text{PO}_4} + g''_{\text{H}_3\text{PO}_4}) = 532,9 - (5,4 + 7,2) = \\ = 520,3 \text{ кг } \text{H}_3\text{PO}_4$$

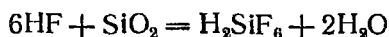
В результате реакций образуется, кг:

$$\text{фосфата железа } G_{\text{FePO}_4} = \frac{8,4 \cdot 0,7 \cdot 2 \cdot 151}{160} = 11,10$$

$$\text{фосфата церия } G_{\text{CePO}_4} = \frac{9,5 \cdot 0,95 \cdot 2 \cdot 235}{328} = 12,9$$

$$\begin{aligned} \text{воды } G_{\text{H}_2\text{O}}''' &= \frac{9,5 \cdot 0,95 \cdot 3 \cdot 18}{328} + \frac{8,4 \cdot 0,7 \cdot 3 \cdot 18}{160} = \\ &= 1,49 + 1,98 = 3,47 \end{aligned}$$

При взаимодействии HF с SiO<sub>2</sub> по уравнению



образуется H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

$$g_{\text{H}_2\text{SiF}_6} = \frac{30,3 \cdot 0,98 \cdot 144}{6 \cdot 20} = 35,6 \text{ кг}$$

При этом расходуется SiO<sub>2</sub>

$$g_{\text{SiO}_2} = \frac{30,3 \cdot 0,98 \cdot 60,0}{6 \cdot 20} = 14,85 \text{ кг}$$

и образуется H<sub>2</sub>O

$$G_{\text{H}_2\text{O}}''' = \frac{30,3 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 18}{6 \cdot 20} = 8,91 \text{ кг H}_2\text{O}$$

Составляем баланс воды в процессе разложения апатита

П р и х о д, кг:

образуется по реакциям —

$$\begin{aligned} G_{\text{H}_2\text{O}}^p &= G_{\text{H}_2\text{O}}^f + G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{H}_2\text{O}}''' + G_{\text{H}_2\text{O}}'''' = \\ &= 48,95 + 114,2 + 3,47 + 8,91 = 175,5 \end{aligned}$$

поступает в кислотами —

$$\begin{aligned} \text{с азотной } &(359,8 \cdot 0,53)/0,47 = 405,7 \\ \text{с серной } &(621,8 \cdot 0,075)/0,925 = 50,4 \end{aligned}$$

456,1

вносится с апатитом  $1000 \cdot 0,005 = 5$

Всего поступает в систему воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{прих}} = 175,5 + 456,1 + 5 = 636,6 \text{ кг.}$$

Расходуется воды на образование H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 146,8 кг. Остается в системе воды:  $636,6 - 146,8 = 489,8 \text{ кг.}$

В неразложившейся части апатитового концентрата содержится, кг:

CaO . . . . .	518 · 0,02 = 10,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	394 · 0,02 = 7,88
F . . . . .	30,3 · 0,02 = 0,606
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,5 · 0,05 = 0,475
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	8,4 · 0,3 = 2,52
SiO <sub>2</sub> . . . . .	15,1 — 14,85 = 0,25
Нерастворимый в кислоте остаток . . . . .	1000 · 0,0197 = 19,7

В с е г о твердой фазы 41,79 ≈ 41,8

### Сводный материальный баланс растворения

Приход	кг	Расход	кг
апатит . . . . .	1000	CaSO <sub>4</sub> . . . . .	862,9
азотная кислота		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	446,0
в том числе		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	520,3
HNO <sub>3</sub> . . . . .	359,8	CePO <sub>4</sub> . . . . .	12,9
H <sub>2</sub> O . . . . .	405,7	FePO <sub>4</sub> . . . . .	11,1
серная кислота		H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> . . . . .	35,6
в том числе		H <sub>2</sub> O . . . . .	489,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	621,8	выделяется с паром . . . . .	17,1
H <sub>2</sub> O . . . . .	50,4	неразложившаяся часть . . . . .	41,8
В с е г о . . . . .	2437,	В с е г о . . . . .	2437,5

Невязка баланса, равная 0,2 кг, составляет менее 0,01%, связана с округлением цифр и является вполне допустимой.

**Пример VII.48.** Используя данные предыдущего примера, составить материальный баланс аммонизации пульпы, полученной разложением 1000 кг апатитового концентрата в производстве азотно-сернокислотным способом нитрофоски, содержащей 50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в воднорастворимой форме. В процессе аммонизации пульпы необходимо учесть дополнительное количество азотной кислоты, необходимой для уравнивания отношения N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 1/1.

*Решение.*

В процессе аммонизации кремнефтористоводородная кислота в присутствии нитрата кальция образует фторид кальция и SiO<sub>2</sub>:



Аммонизацию нитратного раствора фосфорной кислоты можно представить уравнением:



Для связывания H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> используется аммиака:

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{35,6 \cdot 6 \cdot 17}{144} = 25,2 \text{ кг}$$

Здесь 35,6 — количество H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в пульпе, поступающей на аммонизацию.

При этом расходуется, кг:

$$\text{воды } G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{35,6 \cdot 2 \cdot 18}{144} = 8,90$$

$$\text{нитрата кальция } G_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{35,6 \cdot 3 \cdot 164}{144} = 121,6$$

И образуется, кг:

$$\text{фторида кальция } G_{\text{CaF}_2} = \frac{35,6 \cdot 3 \cdot 78}{144} = 57,8$$

$$\text{нитрата аммония } G_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{35,6 \cdot 6 \cdot 80}{144} = 118,6$$

$$\text{двуокиси кремния } G_{\text{SiO}_2} = \frac{35,6 \cdot 60}{144} = 14,8$$

В дикальцийфосфат связывается фосфорной кислоты:

$$G_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{(446,0 - 121,6) \cdot 98}{164} = 193,8 \text{ кг}$$

Здесь 446,0 и 121,6 — количества  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в поступающей пульпе и конвертированное при нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты.

При этом образуется дикальцийфосфата:

$$G_{\text{дкф}} = \frac{(446,0 - 121,6) \cdot 136}{164} = 269,0 \text{ кг}$$

Количество аммиака, необходимого для нейтрализации фосфорной кислоты

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{(520,3 - 193,8) \cdot 17}{98} = 56,6 \text{ кг}$$

При этом образуется, кг:

$$\text{моноаммонийфосфата } G_{\text{маф}} = (520,3 - 193,8) + 56,6 = 383,1$$

$$\text{аммиачной селитры } G_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{(446,0 - 121,6) \cdot 2 \cdot 80}{164} = 316,6$$

Расходуется аммиака на образование нитрата аммония:

$$G''_{\text{NH}_3} = (316,6 \cdot 17) / 80 = 67,3 \text{ кг}$$

Всего расходуется аммиака на нейтрализацию раствора:

$$G_{\text{NH}_3} = 25,2 + 56,6 + 67,3 = 149,1 \text{ кг}$$

Всего образуется  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в процессе:

$$G_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 118,6 + 316,6 = 435,2 \text{ кг}$$

Находим количество аммиака и азотной кислоты, необходимых для уравнивания соотношения  $N/P_2O_5$  до 1/1. После аммонизации раствора в системе содержится азота:

$$G_N = \frac{56,6 \cdot 14}{17} + \frac{435,2 \cdot 2 \cdot 14}{80} =$$

$$= 46,6 + 152,3 = 198,9 \text{ кг}$$

Для получения продукта с соотношением  $N/P_2O_5 = 1/1$  необходимо вводить в систему дополнительное количество  $HNO_3$  и  $NH_3$ .

При содержании в системе  $394 \cdot 0,98 = 386,1$  кг  $P_2O_5$  требуется, кг:

дополнительно азота  $386,1 - 198,9 = 187,2$

или в пересчете на  $NH_4NO_3$   $(187,2 \cdot 80)/28 = 534,9$

Общее количество  $NH_4NO_3$  в системе:  $435,2 + 534,9 = 970,1$  кг.

Необходимые количества для уравнивания отношения  $N/P_2O_5$  в продукте, кг:

аммиака  $g_{NH_3} = (534,9 \cdot 17)/80 = 113,7$

азотной кислоты (100%-ной)  $g_{HNO_3} = (534,9 \cdot 63)/80 = 421,2$  кг

С 47%-ной  $HNO_3$  в систему вводится воды:  $(421,2 \cdot 53)/47 = 475,0$  кг.

Общее количество воды в системе (без учета испарения ее):  $489,8 - 8,9 + 475 = 955,9$  кг.

Количество неразложившихся веществ в системе (с учетом нерастворимого остатка сырья и образующихся  $CaF_2$  и  $SiO_2$ ):

$$41,8 + 57,8 + 14,8 = 114,4 \text{ кг}$$

#### Сводный материальный баланс аммонизации

Приход	кг	Расход	кг
$CaSO_4$ . . . . .	862,9	$CaHPO_4$ . . . . .	269,0
$Ca(NO_3)_2$ . . . . .	446,0	$NH_4H_2PO_4$ . . . . .	383,1
$H_3PO_4$ . . . . .	520,3	$NH_4NO_3$ . . . . .	970,1
$CePO_4$ . . . . .	12,9	$CaSO_4$ . . . . .	862,9
$FePO_4$ . . . . .	11,1	$CePO_4$ . . . . .	12,9
$H_2SiF_6$ . . . . .	35,6	$FePO_4$ . . . . .	11,1
неразложившаяся часть . . . . .	41,8	неразложившаяся часть . . . . .	41,8
$H_2O$ . . . . .	489,3	$CaF_2$ . . . . .	57,8
$NH_3$ . . . . .	149,1	$SiO_2$ . . . . .	14,8
дополнительное количество		$H_2O$ . . . . .	955,9
47%-ной $HNO_3$ , в том числе			
$HNO_3$ . . . . .	421,2		
$H_2O$ . . . . .	475,0		
$NH_3$ . . . . .	113,7		
<b>Всего . . . . .</b>	<b>3579,4</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>3579,4</b>

**Пример VII.49.** Определить количество хлористого калия (95%  $KCl$ ), расходуемое при смешении с пульпой, полученной из

1000 кг апатитового концентрата, содержащего 39,4%  $P_2O_5$ , для производства нитрофоски, если в готовом продукте массовое отношение  $P_2O_5/K_2O = 1/1$ , а степень перехода  $P_2O_5$  в пульпу равна 98%. Вычислить количество образующихся продуктов при взаимодействии 90%  $KCl$  с  $NH_4NO_3$ .

*Решение.*

С хлористым калием поступает количество  $K_2O$ , равное  $P_2O_5$  в продукте

$$G_{K_2O} = 1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 = 386,12 \text{ кг}$$

В пересчете на 95%-ный  $KCl$  это составляет:

$$G_{KCl} = \frac{386,12 \cdot 2 \cdot 74,6}{94,2 \cdot 0,95} = 643,75 \text{ кг}$$

В 643,75 кг  $KCl$  содержится, кг:

$$KCl \quad g_{KCl} = 643,75 \cdot 0,95 = 611,55$$

$$\text{примесей} \quad g_{\text{прим}} = 643,75 \cdot 0,05 = 32,2$$

При взаимодействии 90% вводимого  $KCl$  с  $NH_4NO_3$  по уравнению



образуется, кг:

$$\text{нитрата калия} \quad G_{KNO_3} = \frac{611,55 \cdot 0,9 \cdot 101,1}{74,6} = 745,91$$

$$\text{хлорида аммония} \quad G_{NH_4Cl} = \frac{611,55 \cdot 0,9 \cdot 53,5}{74,6} = 394,72$$

При этом расходуется  $NH_4NO_3$ :

$$g_{NH_4NO_3} = \frac{611,55 \cdot 0,9 \cdot 80}{74,6} = 590,24 \text{ кг}$$

**Пример VII.50.** Определить состав нитрофоски и количество материалов, необходимых для ее получения разложением 1000 кг апатитового концентрата неполной нормой 50%-ной  $HNO_3$  в присутствии сульфата аммония.

**Исходные данные**

Апатитовый концентрат имеет следующий состав, %:

$P_2O_5$ . . . . .	39,4	$SiO_2$ . . . . .	1,5
$CaO$ . . . . .	51,8	H. o. . . . .	1,95
Фтор . . . . .	3,0	$H_2O$ . . . . .	0,56
$Fe_2O_3$ . . . . .	0,84		

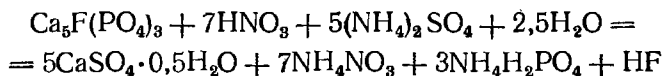
Степень разложения апатита по отдельным составляющим:  $P_2O_5$ ,  $CaO$  и  $Ca_2O_3$  — 97%, фтор — 95%,  $Fe_2O_3$  — 70%.

Сульфат аммония содержит: 98,5%  $(NH_4)_2SO_4$  и 1,5%  $H_2O$ .

Хлористый калий содержит: 95%  $KCl$  и 5% примесей и воды.

*Решение.*

Вычисляем расход азотной кислоты согласно реакции:



Теоретический расход 100%-ной  $\text{HNO}_3$

$$\frac{1000 \cdot 0,394 \cdot 63 \cdot 7}{213} = 815,75 \text{ кг}$$

а при 97%-ной степени разложения апатита по  $\text{P}_2\text{O}_5$  кислоты израсходуется:

$$815,75 \cdot 0,97 = 791,88 \text{ кг}$$

Фактический расход  $\text{HNO}_3$  берем на 10% больше, т. е.  $791,28 \times 1,1 = 870,41$  кг.

Это составляет 70% от полной нормы кислоты, вычисленной из расчета 2 моль  $\text{HNO}_3$  на 1 кмоль  $\text{CaO}$ .

Определяем расход сульфата аммония.

Теоретический расход 100%-ного  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

$$\frac{1000 \cdot 0,518 \cdot 5 \cdot 132}{5 \cdot 56} = 1221,0 \text{ кг}$$

Расход технического сульфата аммония, содержащего 98,5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

$$1221,0 / 0,985 = 1239,6 \text{ кг}$$

При степени разложения апатита по  $\text{CaO}$  на 97% израсходуется  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$1239,6 \cdot 0,97 = 1202,41 \text{ кг}$$

в том числе 100%-ного  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

$$1202,41 \cdot 0,985 = 1184,4 \text{ кг}$$

Рассчитываем расход хлористого калия для получения нитрофоски с отношением  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{O} = 1/1$ . При этом на 394 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  необходимо иметь 394 кг  $\text{K}_2\text{O}$ ; 1 кмоль  $\text{K}_2\text{O}$  соответствует 2 кмоль  $\text{KCl}$ ; следовательно, на 394 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  требуется  $\text{KCl}$ :

$$\frac{394 \cdot 2 \cdot 74,5}{94} = 624,53 \text{ кг}$$

С учетом степени разложения  $\text{P}_2\text{O}_5$  количество вводимого  $\text{KCl}$  должно быть:

$$624,53 \cdot 0,97 = 605,79 \text{ кг}$$

Количество технического продукта, содержащего 95%  $\text{KCl}$ :  $605,79 / 0,95 = 637,67$  кг.

Таким образом, всего расходуется сырья (на 1000 кг апатита), кг:

апатит . . . . .	1000
100%-ной $\text{HNO}_3$ . . . . .	870,41
98,5%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	1202,4
95%-ного $\text{KCl}$ . . . . .	637,67
<hr/>	
Всего . . . . .	~3710,5

Находим количество кристаллизационной воды в продукте\*. В готовом продукте кальций находится в виде  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, количество кристаллизационной воды, считая по  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , будет:

$$\frac{1184,4 \cdot 2,5 \cdot 18}{5 \cdot 132} = 80,75 \text{ кг}$$

где 1184,4 — количество используемого 100 %-ного  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , кг.

Определяем вес продукта с учетом кристаллизационной влаги:

$$3710,5 + 80,75 = 3791,2 \text{ кг}$$

С учетом 1% механических потерь в процессе производства количество готового продукта:

$$3791,2 / 1,01 = 3753,7 \text{ кг}$$

Определяем расходные коэффициенты. На 1000 кг готового высушенного продукта (с учетом 1% потерь) необходимо затратить, кг:

$$\begin{aligned} & \text{апатитового концентрата } (1000 \cdot 1000) / 3753,7 = 266,4 \\ & \text{азотной кислоты (моногидрата) } (1000 \cdot 870) / 3753,7 = 231,77 \\ & \text{сульфата аммония (98,5 %-ного) } (1000 \cdot 1202,4) / 3753,7 = \\ & = 320,33 \\ & \text{хлористого калия (95 %-ного) } (1000 \cdot 637,67) / 3753,7 = \\ & = 169,88 \end{aligned}$$

Вычисляем количества питательных веществ в продукте, %:

$$\begin{aligned} & \text{общее содержание } \text{P}_2\text{O}_5 \text{ } (394 / 3753,7) \cdot 100 = 10,50 \\ & \text{нитратного азота } (870,41 / 3753,7) \cdot 100 = 5,15 \\ & \text{аммиачного азота } (1202,41 / 3753,7) \cdot 100 = 6,69 \\ & \text{калия в расчете на } \text{K}_2\text{O} \text{ } (637,67 / 3753,7) \cdot 100 = 10,18 \end{aligned}$$

Всего питательных веществ:

$$10,50 + 5,15 + 6,69 + 10,18 = 32,52 \%$$

Соотношение питательных веществ в нем:

$$\text{P}_2\text{O}_5 / \text{N} / \text{K}_2\text{O} = 10,5 / 11,84 / 10,18 = 1 / 1,13 / 0,97$$

---

\* Принимаем, что вода, вносимая с азотной кислотой и другими реагентами, испаряется при сушке продукта.



## КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ И КАУСТИЧЕСКАЯ СОДА

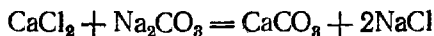
### § 1. КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ СОДА

#### Общие положения

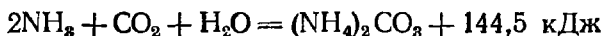
Для получения соды из поваренной соли аммиачным способом очищенный концентрированный раствор хлорида натрия обрабатывают аммиаком. Затем аммонизированный рассол подвергают карбонизации газом, содержащим двуокись углерода. При карбонизации образуется суспензия кристаллов бикарбоната натрия в растворе хлорида аммония. Фильтрацией разделяют суспензию на сырой бикарбонат и маточный раствор (фильтровую жидкость). Сырой бикарбонат прокаливают и в результате получают кальцинированную соду. Маточный раствор, содержащий большое количество аммиака, подвергают дистилляции при обработке известковым молоком, получаемым гашением извести. Выделившийся аммиак направляют для насыщения новых количеств соляного рассола. Необходимые для процесса известь и двуокись углерода получают разложением известняка или мела.

Основные стадии и реакции аммиачно-содового процесса:

известково-содовая очистка рассола —



абсорбция —



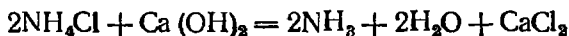
карбонизация аммиачно-солевого раствора —



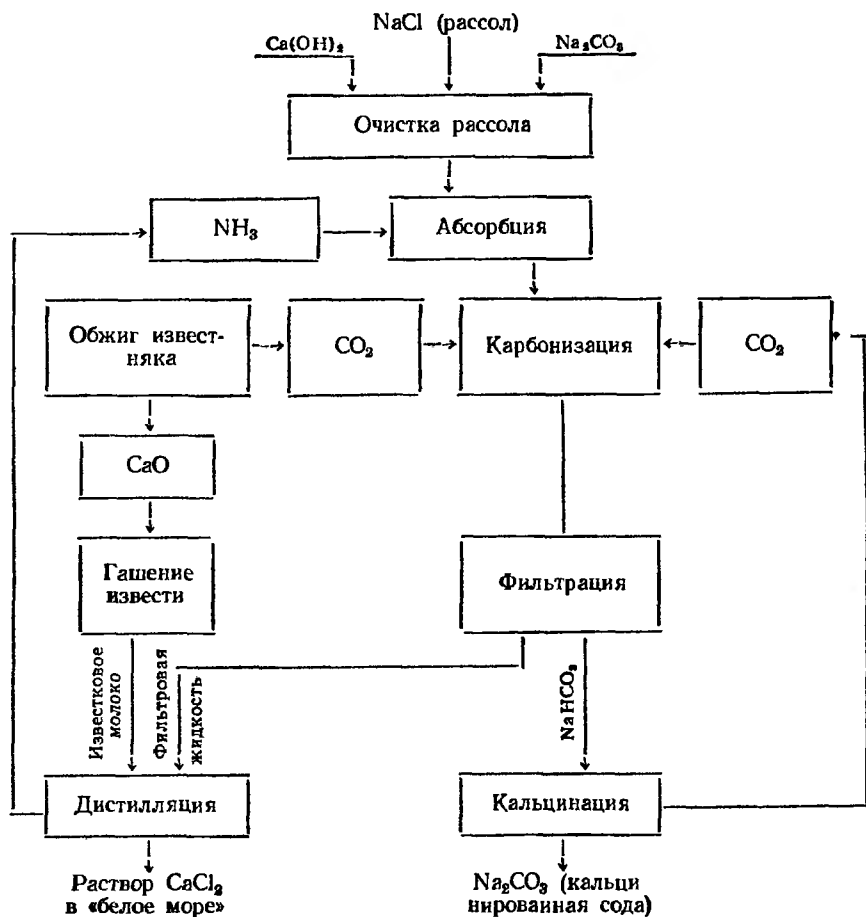
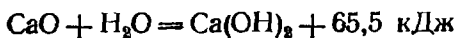
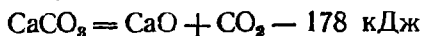
кальцинация бикарбоната —



регенерация аммиака —



получение двуокси углерода и известкового молока



С х е м а 1. Принципиальная схема производства кальцинированной соды.

На содовых заводах концентрацию раствора выражают в н о р м а л ь н ы х д е л е н и я х (сокращенно н. д.). Одно нормальное деление отвечает концентрации 1/20 г-экв вещества в 1 дм<sup>3</sup> (стр. 410). Если на титрование 20 см<sup>3</sup> жидкости пошло 20 см<sup>3</sup> нормального раствора, то испытуемая жидкость также имеет концентрацию, равную 1 н., т. е. 1 дм<sup>3</sup> ее содержит 1 г-экв вещества. При расходе 40 см<sup>3</sup> нормального раствора на титрование 20 см<sup>3</sup> анализируемой жидкости последняя является 2 н. раствором и т. д.

Для пересчета н. д. в г/дм<sup>3</sup> нужно число н. д. умножить на г-эquiv данного вещества и разделить на 20. Например:

$$20,5 \text{ н. д. NH}_3 \text{ в растворе отвечает } (20,5 \cdot 17)/20 = 17,4 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_3$$

$$\text{раствор концентрации 40 н. д. Na}_2\text{CO}_3 \text{ отвечает } (40 \cdot 53)/20 = 106 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Для пересчета концентрации, выраженной в г/дм<sup>3</sup> (A) в н. д. (x), нужно число граммов умножить на 20 и разделить на значение г-эquiv соответствующего вещества (M):

$$x = (A \cdot 20)/M$$

Например, концентрация раствора, содержащего 312 г/дм<sup>3</sup> NaCl, отвечает:

$$(312 \cdot 20)/58,5 = 106,7 \text{ н. д.}$$

Укажем, что концентрации соединения и его отдельных ионов, выраженные в н. д., имеют одно и то же численное значение, а выраженные в г/дм<sup>3</sup> — разные.

Из предыдущего видно, что для перехода от н. д. к г/дм<sup>3</sup> нужно исходное число умножить на отношение г-эquiv/20; а для перехода от г/дм<sup>3</sup> к н. д. нужно исходное число умножить на отношение 20/г-эquiv, или разделить на отношение г-эquiv/20.

Для облегчения пересчетов можно пользоваться для отдельных веществ соответствующим коэффициентом, который представляет собой частное от деления г-эquiv вещества на 20.

Умножив число н. д. на значение коэффициента, получают число г/дм<sup>3</sup> и, наоборот, разделив число г/дм<sup>3</sup> на соответствующее значение коэффициента, получают число н. д.

Ниже приведены значения г-эquiv/20 для веществ, используемых в производстве соды по аммиачному методу:

Вещество	Значение коэффициента		Вещество	Значение коэффициента	
	г-эquiv	г-эquiv/20		г-эquiv	г-эquiv/20
NH <sub>3</sub>	17,032	0,8516	CaCl <sub>2</sub>	55,497	2,775
NaCl	58,454	2,923	NH <sub>4</sub> OH	35,048	1,752
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71,03	3,551	CaCO <sub>3</sub>	50,045	2,502
NH <sub>4</sub> Cl	53,497	2,675	CO <sub>2</sub>	22,005	1,100
Ca(OH) <sub>2</sub>	37,048	1,852	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66,073	3,304
NaHCO <sub>3</sub>	84,015	4,201	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48,045	2,402
MgCl <sub>2</sub>	47,617	2,381	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	79,058	3,953
NaOH	40,005	2,0	MgCO <sub>3</sub>	42,165	2,108

**Пример VIII.1.** Концентрация CaO в известковом молоке равна 189 н. д. Определить содержание CaO и Ca(OH)<sub>2</sub> в молоке, а также концентрацию ионов Ca<sup>2+</sup> и OH<sup>-</sup> (в г/дм<sup>3</sup>).

**Решение** Содержание компонентов, г, дм<sup>3</sup>:

$$\text{CaO} \quad \frac{189 (56/2)}{20} = 264$$

$$\text{Ca}^{2+} \quad \frac{189 (40/2)}{20} = 189$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \quad \frac{189 (74/2)}{20} = 350$$

$$\text{OH}^- \quad \frac{189 \cdot 17}{20} = 161$$

### Очистка рассола

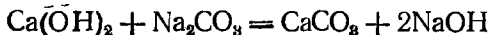
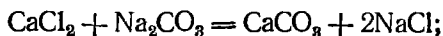
Искусственные и естественные рассолы, применяемые для производства соды, содержат примеси ( $\text{Ca}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.). Эти примеси в процессе аммонизации образуют осадки, выделяющиеся на стенках аппаратов и снижающие их производительность. Поэтому обычно рассол предварительно очищают от ионов кальция и магния. Наиболее распространенным способом очистки рассола является содово-известковый. По этому способу к рассолу добавляют раствор соды и известковое молоко. очередность подачи реагентов определяется содержанием магния в рассоле. К рассолу, содержащему большие количества магния (например, 2,3 н. д.  $\text{Mg}^{2+}$  и 1,5 н. д.  $\text{Ca}^{2+}$ ), вначале приливают известковое молоко, а затем соду. Рассол, содержащий меньшее количество магния (например, 0,5 н. д.  $\text{Mg}^{2+}$  и 1,5 н. д.  $\text{Ca}^{2+}$ ), вначале смешивают с содой. Очистку рассола, содержащего 0,1 н. д.  $\text{Mg}^{2+}$  и 1,2—1,7 н. д.  $\text{Ca}^{2+}$ , производят предварительно смешанными реактивами. В процессе очистки магний осаждается из рассола в виде гидроокиси, а кальций — в виде карбоната. Полученная суспензия отстаивается. Из отстойника рассол поступает в резервуар очищенного рассола, а затем в отделение абсорбции. Очищенный рассол имеет состав (н. д.).

$\text{Ca}^{2+}$	..... не более 0,02	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	..... 0,25—0,3
$\text{Mg}^{2+}$	..... не более 0,07	$\text{NaOH}$	..... 0,02—0,08
		$\text{Cl}^-$	..... 104—106

**Пример VIII.2.** Определить расход соды и гидроокиси кальция для очистки 1 м<sup>3</sup> рассола, содержащего 6,71 кг  $\text{CaSO}_4$ , 0,63 кг  $\text{MgCl}_2$  и 0,33 кг  $\text{CaCl}_2$ .

**Решение.**

При известково-содовой очистке рассола протекают следующие реакции:



Расход  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , необходимый для осаждения гидроксида магния (по первой реакции):

$$(0,63 \cdot 74) / 95,2 = 0,49 \text{ кг}$$

[74 и 95,2 — молекулярные массы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgCl}_2$ ].

При 10%-ном избытке расход  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $0,49 \cdot 1,1 = 0,54 \text{ кг}$ .

Расход соды, кг:

для перевода в  $\text{CaCO}_3$  хлорида кальция, полученного по первой реакции (считая по содержанию в рассоле хлорида магния) —

$$(0,63 \cdot 106) / 95,2 = 0,7$$

[106 — молекулярная масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ];

для перевода в  $\text{CaCO}_3$  хлорида кальция, содержащегося в исходном рассоле —

$$(0,33 \cdot 106) / 111 = 0,32$$

[111 — молекулярная масса  $\text{CaCl}_2$ ];

для перевода в  $\text{CaCO}_3$  содержащегося в рассоле сульфата кальция —

$$(6,71 \cdot 106) / 136 = 5,22$$

[136 — молекулярная масса  $\text{CaSO}_4$ ];

для связывания избыточного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , введенного для осаждения гидроксида магния —

$$\frac{(0,54 - 0,49) \cdot 106}{74} = 0,07$$

Общий расход соды:  $0,7 + 0,32 + 5,22 + 0,07 = 6,31 \text{ кг}$ .

В пересчете на стандартную 95%-ную соду расход ее для очистки 1 м<sup>3</sup> рассола составит:

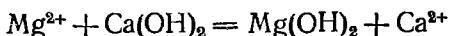
$$(6,31 \cdot 100) / 95 = 6,64 \text{ кг}$$

**Пример VIII.3.** Вычислить расход извести и соды, если рассол содержит 1,7 н. д.  $\text{Ca}^{2+}$  и 0,5 н. д.  $\text{Mg}^{2+}$ . Содержание  $\text{NaOH}$  в очищенном рассоле 0,08 н. д., избыток соды 0,3 н. д.

*Решение.*

Известь расходуется, кг:

на осаждение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  по реакции —



на получение содержащейся в очищенном рассоле  $\text{NaOH}$  (0,08 н. д. по нормам технологического режима) —



Часть извести не вступает в реакцию и уходит в шлам; практически это количество составляет  $\sim 0,1$  н. д.

Таким образом, на осаждение ионов  $Mg^{2+}$  требуется 0,5 н. д. извести, для образования 0,08 н. д.  $NaOH$  необходимы 0,08 н. д. извести.

Общий расход извести:  $0,5 + 0,08 + 0,1 = 0,68$  н. д.

Следовательно, для очистки  $1 \text{ м}^3$  рассола необходимо  $CaO$ :

$$(0,68 \cdot 28) / 20 = 0,951 \text{ кг}$$

Так как в извести содержится 85%  $CaO$ , то расход ее:  $0,951 / 0,85 = 1,12$  кг.

Расход соды, н. д.:

на осаждение ионов  $Ca^{2+}$  согласно уравнению —  
 $Ca^{2+} + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2Na^+ - 1,7$

на осаждение ионов  $Ca^{2+}$ , образующихся при осаждении  $Mg^{2+} - 0,5$

на образование  $NaOH - 0,08$

на обеспечение избытка  $Na_2CO_3 - 0,3$

Всего потребуется  $Na_2CO_3$ :

$$1,7 + 0,5 + 0,08 + 0,3 = 2,58 \text{ н. д. или } (53,0 \cdot 2,58) / 20 = 6,84 \text{ г/дм}^3$$

На  $1 \text{ м}^3$  рассола расход 100%-ной соды составит 6,84 кг. Так как в технической соде содержится 95%  $Na_2CO_3$ , расход ее на  $1 \text{ м}^3$  рассола:

$$6,84 / 0,95 = 7,2 \text{ кг}$$

**Пример VIII.4.** Определить производительность отстойника для очистки рассола диаметром 18 м. Отстаивание происходит при  $15-17^\circ C$ . Скорость осаждения шлама в зависимости от температуры представлена на рис. VIII.1.

**Решение.** Производительность отстойника ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) можно рассчитать по формуле

$$V_0 = F \frac{\omega x_2}{x_2 - x_1}$$

где  $V_0$  — производительность отстойника по очищенному рассолу (приблизительно равна производительности по сырому рассолу),  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$F$  — площадь отстойника,  $\text{м}^2$ ;

$x_1$  и  $x_2$  — концентрация твердых частиц в неочищенном рассоле и сгущенной суспензии;

$\omega$  — скорость осаждения твердой фазы,  $\text{м}/\text{с}$ .

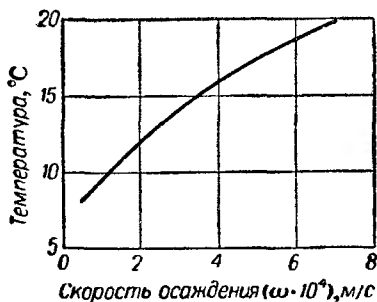


Рис. VIII.1. Скорость осаждения шлама в зависимости от температуры.

Значением  $x_1$  можно пренебречь по причине его малости по сравнению с  $x_2$ . В этом случае формула примет вид:

$$V_0 = F\omega$$

Учитывая неравномерность распределения потоков жидкости по всей площади аппарата путем введения практического коэффициента 1,33, получаем формулу:

$$V = F\omega/1,33$$

[ $V$  — производительность отстойника по очищенному рассолу (приблизительно равна производительности по сырому рассолу),  $\text{м}^3/\text{с}$ ].

Выражая площадь отстойника через его диаметр  $D$ , получим расчетную формулу:

$$V = 0,785D^2\omega/1,33 = 0,59D^2\omega$$

Из диаграммы на рис. VIII.1 находим, что скорость осаждения шлама при  $15-17^\circ\text{C}$  равна  $(3,5-4,7) \cdot 10^{-4}$  м/с. Принимая скорость осаждения шлама в отстойнике равной  $3,5 \cdot 10^{-4}$  м/с (по нижнему пределу), рассчитываем его производительность:

$$V = 0,59 \cdot 18^2 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} = 0,0668 \text{ м/с или } 0,0668 \cdot 3600 = 241 \text{ м}^3/\text{ч}$$

#### Аммонизация рассола (рис. VIII.2)

На станции абсорбции предварительно очищенный рассол насыщают аммиаком (и частично двуокисью углерода), поступающим со станции дистилляции, а также выделяющимся при карбонизации аммонизированного рассола и при фильтрации бикарбоната. Выделяющуюся при аммонизации теплоту отводят водой в холодильниках. Абсорбция аммиака проходит в барботажных аппаратах — в абсорберах (АБ-1 и АБ-2), в промывателях воздуха фильтров (ПВФЛ) и в промывателях газа колонн (ПГКЛ).

Очищенный рассол из напорного бака распределяется на два потока. Большая часть рассола ( $\sim 80\%$ ) поступает через промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ) и второй промыватель газа колонн (ПГКЛ-2) в первый абсорбер (АБ-1). Оставшийся рассол ( $\sim 20\%$ ) поступает в промыватель газов абсорбции (ПГАБ), а затем в первый абсорбер.

Из первого абсорбера (АБ-1) рассол поступает в оросительный холодильник и далее во второй абсорбер (АБ-2). Вытекающий из второго абсорбера аммонизированный рассол охлаждается в оросительном холодильнике до  $30^\circ\text{C}$  и поступает в сборник аммонизированного рассола (САР).

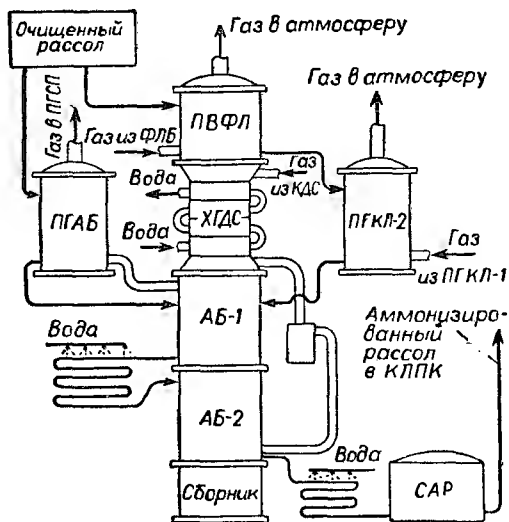
Аммиаком рассол насыщается главным образом в первом и втором абсорберах (АБ-1 и АБ-2), куда поступает газ из конденсатора газа дистилляции (КДС). Газ предварительно охлаждается в холодильнике газов дистилляции (ХГДС) и поступает в нижнюю часть второго абсорбера. Из второго абсорбера газ поступает в первый

абсорбер (АБ-1), промыватель газов абсорбции (ПГАБ), и откачивается вакуум-насосом в промыватель газа содовых печей (ПГСП).

В промывателях воздуха фильтров (ПВФЛ) и газа колонн (ПГКЛ-2) газ, поступающий из отделения фильтрации и из первого промывателя газа карбонизационных колонн (ПГКЛ-1), очищается

Рис. VIII.2. Принципиальная схема отделения абсорбции:

АБ-1 и АБ-2 — абсорберы; ПГАБ — промыватель газов абсорбции; ПГКЛ — промыватель газа колонн; ПВФЛ — промыватель воздуха фильтров; ХГДС — холодильник газов дистилляции; САР — сборник аммонизированного рассола; КДС — конденсатор дистилляции; ПГСП — промыватель газа содовых печей.



окончательно. После этих аппаратов газ выбрасывается в атмосферу.

В газах, поступающих в отделение аммонизации, наряду с аммиаком содержится некоторое количество  $\text{CO}_2$ . Поэтому здесь происходит также частичная карбонизация рассола. Рассол, поступающий из сборника аммонизированного рассола (САР) в отделение карбонизации, обычно содержит: 100—106 н. д.  $\text{NH}_3$ , 30—35 н. д.  $\text{CO}_3^{2-}$  и 88—90 н. д.  $\text{Cl}^-$ .

**Пример VIII.5.** До какой температуры может нагреться рассол при насыщении его аммиаком до концентрации  $80,7 \text{ г/дм}^3$ , если не отводить теплоту?

### Исходные данные

Вместе с аммиаком со станции дистилляции поступает водяной пар в количестве 400 кг на 1000 кг аммиака

Одновременно с аммиаком  $1 \text{ м}^3$  рассола поглощает 49,1 кг  $\text{CO}_2$ .  
Теплоемкость рассола  $C = 3,27 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ .

Плотность аммонизированного рассола  $1175 \text{ кг/м}^3$ .

Теплоты растворения:  $\text{NH}_3$  — 35 400 кДж/кмоль,  $\text{CO}_2$  — 24 700 кДж/кмоль.

Теплота нейтрализации  $\text{CO}_2$  до  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  — 70 500 кДж/кмоль



Условно принято, что водяной пар конденсируется в абсорбере при 55 °С; теплота конденсации водяного пара при 55 °С — 2360 кДж/кг.

Начальная температура рассола 25 °С.

Расчет ведем на 1000 кг абсорбируемого аммиака.

*Решение.* При концентрации аммиака 80,7 г/дм<sup>3</sup> (или кг/м<sup>3</sup>) количество рассола составляет  $1000/80,7 = 12,4$  м<sup>3</sup>.

Выделяющаяся при абсорбции теплота есть сумма теплот растворения аммиака и двуокиси углерода, нейтрализации CO<sub>2</sub> и конденсации водяного пара:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{раств. NH}_3} + Q_{\text{раств. CO}_2} + Q_{\text{нейтр}} + Q_{\text{конд}}$$

Конечную температуру рассола определяем из уравнения теплового баланса:

$$Q_{\text{прих}} = GC(t_k - t_n); \quad t_k = Q_{\text{прих}}/GC + t_n$$

Итак, теплоты равны, кДж:

$$Q_{\text{раств. NH}_3} = \frac{1000}{17} \cdot 35\,400 = 2\,080\,000$$

$$Q_{\text{раств. CO}_2} = \frac{12,4 \cdot 49,1}{44} \cdot 24\,700 = 342\,000$$

$$Q_{\text{нейтр}} = 12,4 \cdot \frac{49,1}{44} \cdot 70\,500 = 975\,000$$

$$Q_{\text{конд}} = 400 \cdot 2360 = 946\,000$$

Общее количество:  $Q_{\text{прих}} = 2\,080\,000 + 342\,000 + 975\,000 + 946\,000 = 4\,343\,000$  кДж.

Масса рассола, необходимая для поглощения 1000 кг NH<sub>3</sub>:  $12,4 \cdot 1175 = 14\,500$  кг.

Масса уходящего рассола с учетом сконденсированного пара равна:

$$14\,500 + 400 = 14\,900 \text{ кг}$$

Если не отводить тепло, то температура рассола должна была бы повыситься до

$$t_k = \frac{4\,343\,000}{14\,900 \cdot 3,27} + 25 = 89 + 25 = 114 \text{ °С}$$

что не реально, поскольку эта температура превышает температуру кипения рассола под атмосферным давлением.

**Пример VIII.6.** Составить материальный баланс первого абсорбера (АБ-1).

И с х о д н ы е д а н н ы е

Состав поступающей жидкости (в н. д.): Cl<sup>-</sup> — 102,5; NH<sub>3</sub> — 19,2; CO<sub>2</sub> — 7,9; плотность рассола 1197 кг/м<sup>3</sup>.

Количество жидкости, орошающее АБ-1:  $5,19 \text{ м}^3$  на  $1000 \text{ кг}$  соды. В этом количестве жидкости содержится  $36,2 \text{ кг}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $4,7 \text{ кг}$  примесей.

Состав выходящей жидкости (в н. д.):  $\text{Cl}^-$  —  $95,4$ ;  $\text{NH}_3$  —  $61,2$ ;  $\text{CO}_2$  —  $27,1$ ; плотность рассола  $1179 \text{ кг/м}^3$ .

Количество и состав газовой смеси, поступающей из АБ-2 в АБ-1, (в  $\text{кг}$  на  $1000 \text{ кг}$  соды):  $23,9 \text{ NH}_3$ ,  $122,3 \text{ CO}_2$ ,  $41,98 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $10$  воздуха.

Расчет ведем на  $1000 \text{ кг}$  соды.

*Решение.*

Пользуясь данными, приведенными на стр. 410, рассчитаем солевой состав жидкости, входящей в АБ-1:

	кг/м <sup>3</sup>	кг
NaCl . . . . .	$102,5 \cdot 2,923 = 300$	$300 \cdot 5,19 = 1557$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . . . . .	$7,9 \cdot 2,402 = 18,97$	$18,97 \cdot 5,19 = 98,4$
$\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .	$(19,2 - 7,9) \cdot 1,752 = 19,8$	$19,8 \cdot 5,19 = 102,8$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .		$36,2$
Примеси . . . . .		$4,7$
Всего . . . . .		$1799,1$

Количество воды в поступающей жидкости:

$$5,19 \cdot 1197 - 1799,1 = 4413,32 \text{ кг}$$

( $1197$  — плотность рассола,  $\text{кг/м}^3$ ).

Объем жидкости, выходящей из АБ-1:

$$V_{\text{АБ-1}} = V_{\text{вх}} \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{вх}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{АБ-1}}} = 5,19 \frac{102,5}{95,4} = 5,58 \text{ м}^3$$

Количество  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , выходящего с жидкостью из АБ-1

$$27,1 \cdot 2,402 \cdot 5,58 = 363,7 \text{ кг}$$

где  $2,402$  — коэффициент пересчета н. д. в  $\text{кг/м}^3$  (см. стр. 410).

Образовалось  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в АБ-1:  $363,7 - 98,4 = 265,3 \text{ кг}$ .

Количество  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выходящего с жидкостью из АБ-1:

$$(19,2 - 7,9) \cdot 1,752 \cdot 5,58 = 333,7 \text{ кг}$$

( $1,752$  — см. стр. 410).

Образовалось  $\text{NH}_4\text{OH}$  в АБ-1:  $333,7 - 102,8 = 230,9 \text{ кг}$ .

Для образования  $265,3 \text{ кг}$   $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  необходимо,  $\text{кг}$ :

$$\text{NH}_3 \quad 265,3 \frac{34}{96} = 94,1$$

$$\text{CO}_2 \quad 265,3 \frac{44}{96} = 121,5$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 265,3 \frac{18}{96} = 49,7$$

---


$$\text{Всего . . . } 265,3$$

[96 — молекулярная масса  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; 34, 44, 18 — количества  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (в кг), пошедших на образование 1 кмоль  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ].

Для образования 230,9 кг  $\text{NH}_4\text{OH}$  необходимо, кг:

$$\text{NH}_3 \quad 230,9 \frac{17}{35} = 111,9$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 230,9 \frac{18}{35} = 119$$

---


$$\text{Всего} \dots 230,9$$

(17, 18, 35 — молекулярные массы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Всего на образование  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  израсходовано кг:

$$\text{NH}_3 \quad 94,1 + 111,9 = 206; \quad \text{CO}_2 \quad 121,5;$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 49,7 + 119 = 168,7$$

Состав жидкости, выходящей из АБ-1, кг:

$\text{NaCl}$ . . . . .	1557
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	36,2
примеси . . . . .	4,7
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . . . . .	363,7
$\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .	333,7
<hr/>	
Всего . . . . .	2295,3

Количество воды в жидкости, выходящей из АБ-1:

$$1179 \cdot 5,58 - 2295,3 = 4286,39 \text{ кг}$$

Определим количество воды, уходящее с газом. В АБ-1 вода приходит с исходным раствором (4413,32 кг) и газом из АБ-2 (41,98 кг). Часть воды (4286,39 кг) подается вместе с раствором в АБ-2 и часть расходуется на образование  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (168,7 кг). Остальная вода уносится с газом, выходящим из АБ-1. Ее количество

$$(4413,32 + 41,98) - (4286,39 + 168,7) = 0,21 \text{ кг}$$

Составляем материальный баланс газовой смеси в АБ-1 (в кг на 1000 кг соды):

	Приход	Расход на реакции	Уходит с газом
$\text{NH}_3$ . . . . .	206,9	206,0	0,9
$\text{CO}_2$ . . . . .	122,3	121,5	0,8
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	41,93	168,7	0,21
воздух . . . . .	10	—	10

Ниже приведен материальный баланс абсорбера АБ-1 (в кг на 1000 кг соды):

Приход		кг	Расход		кг
жидкость из ПГКЛ-2 и ПГАБ			жидкость в АБ-2		
NaCl	.....	1557	NaCl	.....	1557
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	.....	98,4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	.....	363,7
NH <sub>4</sub> OH	.....	102,8	NH <sub>4</sub> OH	.....	333,7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	.....	36,2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	.....	36,2
H <sub>2</sub> O	.....	4413,32	H <sub>2</sub> O	.....	4286,39
примеси	.....	4,7	примеси	.....	4,7
<hr/>			<hr/>		
Всего		6212,42	Всего		6581,69
газ из АБ-2			газ в ПГАБ		
CO <sub>2</sub>	.....	122,3	CO <sub>2</sub>	.....	0,8
NH <sub>3</sub>	.....	206,9	NH <sub>3</sub>	.....	0,9
воздух	.....	10	воздух	.....	10
H <sub>2</sub> O	.....	41,98	H <sub>2</sub> O	.....	0,21
<hr/>			<hr/>		
Всего		381,18	Всего		11,91
<hr/>			<hr/>		
Итого		6593,6	Итого		6593,6

**Пример VIII.7.** Составить материальный баланс второго абсорбера (АБ-2), исходя из условий предыдущего примера.

Исходные данные

Состав жидкости, вытекающей из АБ-2 (в н. д.): NH<sub>3</sub> — 98,3; Cl<sup>-</sup> — 88; CO<sub>2</sub> — 39,8; плотность жидкости 1168 кг/м<sup>3</sup>.

Состав газа, поступающего в АБ-2 (в кг на 1 т соды): NH<sub>3</sub> — 422,1; CO<sub>2</sub> — 220,8; H<sub>2</sub>O — 212,98; воздуха — 10.

Расчет ведем на 1000 кг соды. Состав жидкости, поступающей в АБ-2, был рассчитан в предыдущем примере.

*Решение.*

Объем жидкости, выходящей из АБ-2:

$$V_{\text{АБ-2}} = V_{\text{АБ-1}} \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{АБ-1}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{АБ-2}}} = 5,58 \frac{95,4}{88} = 6,05 \text{ м}^3$$

Количество (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, выходящего с жидкостью из АБ-2:

$$39,8 \cdot 2,402 \cdot 6,05 = 578,4 \text{ кг}$$

(2,402 — см. стр. 410).

Образовалось (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в АБ-2: 578,4 — 363,7 = 214,7 кг.

Количество NH<sub>4</sub>OH, выходящее с жидкостью из АБ-2:

$$(98,3 - 39,8) \cdot 1,752 \cdot 6,05 = 620,0 \text{ кг}$$

(1,752 — см. стр. 410).

Образовалось NH<sub>4</sub>OH в АБ-2: 620,0 — 333,7 = 286,3 кг.

Для образования 214,7 кг  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  необходимо, кг:

$$\text{NH}_3 \quad 214,7 \frac{34}{96} = 76,1$$

$$\text{CO}_2 \quad 214,7 \frac{44}{96} = 98,5$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 214,7 \frac{18}{96} = 40,1$$

Всего . . . 214,7

Для образования 286,3 кг  $\text{NH}_4\text{OH}$  необходимо, кг:

$$\text{NH}_3 \quad 286,3 \frac{17}{35} = 139,1$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 286,3 \frac{18}{35} = 147,2$$

Всего . . . 286,3

Всего на образование  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  пошло, кг:

$$\text{NH}_3 \quad 76,1 + 139,1 = 215,2; \quad \text{CO}_2 \quad 98,5;$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 40,1 + 147,2 = 187,3$$

Состав жидкости, выходящей из АБ-2, кг:

NaCl	1557
NaSO <sub>4</sub>	36,2
примеси	4,7
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	578,4
$\text{NH}_4\text{OH}$	620,0
Всего	2796,3

Количество воды, кг:

$$\text{в жидкости, выходящей из АБ-2 —} \\ 1168,05 - 2796,3 = 4270,09$$

$$\text{уходящей с газом в АБ-1 —} \\ 4286,39 + 212,98 - 4270,09 - 187,3 = 41,98$$

Составляем материальный баланс газовой смеси в АБ-2 (в кг на 1000 кг соды):

	Приход	Расход на реакции	Уходит с газом в АБ-1
$\text{NH}_3$	422,1	215,2	206,9
$\text{CO}_2$	220,8	98,5	122,3
$\text{H}_2\text{O}$	212,98	187,3	41,98
воздух	10	—	10

Ниже приведен материальный баланс абсорбера АБ-2:

Приход	кг	Расход	г
	1000 кг Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		1000 кг Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
жидкость из АБ-1		жидкость в САР	
NaCl . . . . .	1557	NaCl . . . . .	1557
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	363,7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	578,4
NH <sub>4</sub> OH . . . . .	333,7	NH <sub>4</sub> OH . . . . .	620,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	36,2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	36,2
H <sub>2</sub> O . . . . .	4286,39	H <sub>2</sub> O . . . . .	4270,03
примеси . . . . .	4,7	примеси . . . . .	4,7
<b>Всего . . . . .</b>	<b>6581,69</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>7066,39</b>
газ из ХГДС		газ в АБ-1	
CO <sub>2</sub> . . . . .	220,8	CO <sub>2</sub> . . . . .	122,3
NH <sub>3</sub> . . . . .	422,1	NH <sub>3</sub> . . . . .	206,9
воздух . . . . .	10	воздух . . . . .	10
H <sub>2</sub> O . . . . .	212,98	H <sub>2</sub> O . . . . .	41,98
<b>Всего . . . . .</b>	<b>865,88</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>381,18</b>
<b>Итого . . . . .</b>	<b>7447,57</b>	<b>Итого . . . . .</b>	<b>7447,57</b>

**Пример VIII.8.** Рассчитать температуру аммонизированного рассола, вытекающего из второго абсорбера (АБ-2), в условиях предыдущего примера, если жидкость, поступающая в АБ-2 из АБ-1, предварительно охлаждается в оросительном холодильнике до 30 °С. Температура газа, поступающего в АБ-2, 50 °С; температура стенки аппарата 55 °С; температура наружного воздуха 15 °С; теплоемкость жидкости, вытекающей из АБ-2, 3,27 кДж/(кг·К).

Диаметр АБ-2 равен 2,8 м, высота 7,4 м. Производительность абсорбера по соде 17,6 т в 1 ч. Расчет ведем на 1000 кг соды.

**Приход теплоты**

В абсорбер АБ-2 теплота поступает: с жидкостью из холодильника ( $Q_1$ ); с газами ( $Q_2$ ) и за счет химических реакций ( $Q_3$ ).

Находим:

$$Q_1 = 6581,69 \cdot 3,27 \cdot 30 = 645\,700 \text{ кДж}$$

[6581,69 — количество раствора, поступающего в АБ-2, кг; 3,27 — теплоемкость раствора, кДж/(кг·К); 30 — температура раствора, °С].

Определяем  $Q_2 = Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{возд}}$ :

$$Q_{\text{NH}_3} = G_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3} t = 422,1 \cdot 2,18 \cdot 50 = 46\,000 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{CO}_2} = G_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} t = 220,8 \cdot 0,92 \cdot 50 = 10\,156 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{H}_2\text{O}} i = 212,98 \cdot 2589 = 551\,405 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{возд}} = G_{\text{возд}} C_{\text{возд}} t = 10 \cdot 1,00 \cdot 50 = 500 \text{ кДж}$$

$$Q_2 = 608\,061 \text{ кДж}$$

( $i$  — энтальпия пара).

Рассчитываем  $Q_3 = Q_{(NH_4)_2CO_3} + Q_{NH_4OH}$

$$Q_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{144,5 \cdot 1000}{96} 214,7 = 322\,050 \text{ кДж}$$

$$Q_{NH_4OH} = \frac{35,2 \cdot 1000}{35} 286,3 = 287\,900 \text{ кДж}$$

$$Q_3 = 609\,950 \text{ кДж}$$

[214,7 и 286,3 — количества образовавшихся  $(NH_4)_2CO_3$  и  $NH_4OH$ , кг; 144,5 и 35,2 — тепловые эффекты реакций, кДж/кмоль; 96 и 35 — молекулярные массы  $(NH_4)_2CO_3$  и  $NH_4OH$ ].

Общий приход теплоты в АБ-2 на 1000 кг соды:

$$Q_{\text{првх}} = 645\,700 + 608\,061 + 609\,950 = 1\,863\,711 \text{ кДж}$$

### Расход теплоты

Из абсорбера АБ-2 теплота выносится: с газами, уходящими в АБ-1 ( $Q_1$ ), в виде теплотеря аппарата ( $Q_2$ ) и жидкостью, уходящей в холодильник ( $Q_3$ ).

Количество теплоты, отводимой газами в АБ-1, кДж:

$$\text{двуокисью углерода } 122,3 \cdot 0,92 \cdot 50 = 5625,5$$

[122,3 — количество  $CO_2$ , уходящее в АБ-1, кг; 0,92 — теплоемкость газа, кДж/(кг·К); 50 — температура газа, °С];

$$\text{аммиаком } 206,9 \cdot 2,18 \cdot 50 = 22\,552$$

[206,9 — количество  $NH_3$ , кг; 2,18 — теплоемкость аммиака, кДж/(кг·К); 50 — температура, °С];

$$\text{водяным паром } 41,98 \cdot 2589 = 108\,686$$

Общее количество теплоты, уносимой газами в АБ-1, составит:

$$Q_1 = 5625,5 + 22\,552 + 108\,686 = 136\,863,5 \text{ кДж}$$

Теплопотери за счет излучения стенкой аппарата (кДж/ч) определяем по следующей приближенной формуле

$$Q_2 = F [15,29 (T_1^4 - T_2^4) \cdot 10^{-6} + 25,14 (T_1 - T_2)]$$

где  $F$  — наружная поверхность аппарата, м<sup>2</sup>;

$T_1$  — температура наружной стенки аппарата, К;

$T_2$  — температура наружного воздуха, К.

Находим:

$$F = \pi dH = 3,14 \cdot 2,8 \cdot 7,4 = 65 \text{ м}^2$$

Затем

$$Q_2 = 65 \cdot [15,29 (328^4 - 288^4) \cdot 10^{-6} + 25,14 (328 - 288)] = 111\,936 \text{ кДж/ч}$$

На 1000 кг соды теплопотери составляют:

$$111\,936/17,6 = 6360 \text{ кДж}$$

[17,6 — производительность абсорбера по соде, т/ч].

Количество теплоты, пошедшее на нагревание раствора ( $Q_3$ ):

$$Q_3 = Q - Q'_1 - Q'_2 = 1\,863\,711 - 136\,863,5 - 6360 = 1\,720\,487,5 \text{ кДж}$$

Температура раствора, выходящего из АБ-2:

$$1\,720\,487,5 / (7066,39 \cdot 3,27) = 74,5 \text{ К}$$

[7066,39 — количество раствора, выходящего из АБ-2, кг; 3,27 — теплоемкость раствора, кДж/(кг·К)].

Ниже приведен тепловой баланс АБ-2 (в кДж на 1 т соды).

Приход	кДж/1000 кг $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Расход	кДж/1000 кг $\text{Na}_2\text{CO}_3$
с жидкостью из АБ-1	645 700	с газами в АБ-1 . . . . .	136 863,5
с газами . . . . .	608 061	теплопотери . . . . .	6360
за счет химических реакций . . . . .	609 950	с раствором в холодильнике . . . . .	1 720 487,5
<b>Всего . . . . .</b>	<b>1 863 711</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>1 863 711</b>

### Карбонизация аммонизированного рассола и фильтрация бикарбоната натрия (рис. VIII.3)

В процессе карбонизации аммонизированного рассола в результате обработки его двуокисью углерода образуется бикарбонат натрия, выделяющийся в твердую фазу. Для карбонизации

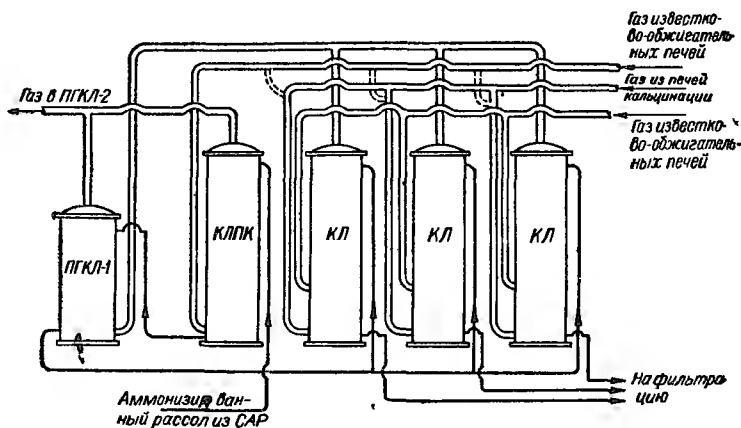


Рис. VIII.3. Принципиальная схема отделения карбонизации (показан вариант работы первой колонны в качестве предкарбонизатора; пунктиром показано переключение колонн на предкарбонизацию);

КЛ — карбонизационные колонны; КЛПК — колонна предварительной карбонизации; ПГКЛ-1 — первый промыватель газа колонн.

используют газ известково-обжигательных печей [содержащий 35—40% (об.)  $\text{CO}_2$ ] и газ сушилок [содержащий 80—90% (об.)  $\text{CO}_2$ ]. Аммонизированный рассол из сборника аммонизированного рассола (САР) направляют в карбонизационную колонну предва-



рительной карбонизации (КЛПК), первый промыватель газа колонн (ПГКЛ-1), а затем распределяют по рабочим колоннам.

Непрореагировавшую в колоннах двуокись углерода (вместе с отдуваемым из рассола аммиаком) улавливают в промывателе газа колонн (ПГКЛ-1). Кристаллический осадок бикарбоната отделяют от маточного раствора фильтрацией.

Степень использования натрия вычисляют по следующим формулам, %:

$$\text{при карбонизации } U_{\text{Na}} = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{Cl}^-]} \cdot 100$$

$[\text{NH}_4\text{Cl}]$  и  $[\text{Cl}^-]$  — концентрации хлорида аммония (связанного аммиака) и иона хлора в маточной жидкости, н. д.);

$$\text{при фильтрации } U_{\text{Na}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{связ}}}{[\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} \cdot 100$$

$[\text{NH}_3]_{\text{связ}}$ ,  $[\text{Cl}^-]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$  — концентрации связанного аммиака, ионов хлора и сульфата в фильтровой жидкости, н. д.}

Потери бикарбоната натрия при фильтрации вычисляют по степени использования натрия при карбонизации и при фильтрации, %:

$$\frac{U_{\text{Na}} - U'_{\text{Na}}}{U_{\text{Na}}} \cdot 100$$

Степень использования  $\text{NH}_3$  (в %) определяют по формуле:

$$U_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{связ}}}{[\text{NH}_3]_{\text{общ}}} \cdot 100$$

**Пример VIII.9.** Аммонизированный рассол карбонизируют до получения раствора, насыщенного  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Конечная температура карбонизации 32 °С.

Определить:

количество  $\text{NaCl}$ , необходимое для получения 1000 кг  $\text{NaHCO}_3$ ;

степень использования натрия и аммиака;

концентрацию исходного раствора  $\text{NaCl}$ .

*Решение.*

Для выполнения расчета воспользуемся рис. VIII.4. При обработке раствора поваренной соли аммиаком и углекислым газом фигуративная точка состава системы перемещается из точки *B*, соответствующей  $\text{NaCl}$ , в сторону точки *D*, обозначающей состав  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . На участке *fk* точки состава системы попадают в область кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ . Поэтому аммонизация и карбонизация раствора в этой области диаграммы при использовании достаточно концентрированного раствора  $\text{NaCl}$  сопровождается выделением

в твердую фазу  $\text{NaHCO}_3$ . По условию задачи жидкая фаза в конце процесса должна быть насыщена одновременно  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , т. е. ее состав изобразится точкой  $E'$ . Для определения состава системы, при кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ , из которой образуется раствор  $E'$ , проводим луч кристаллизации  $\text{NaHCO}_3$ , из точки  $A$  в точку  $E'$ . Точка  $a$ , находящаяся на пересечении этого луча с линией  $BD$ , описывает равновесный состав системы.

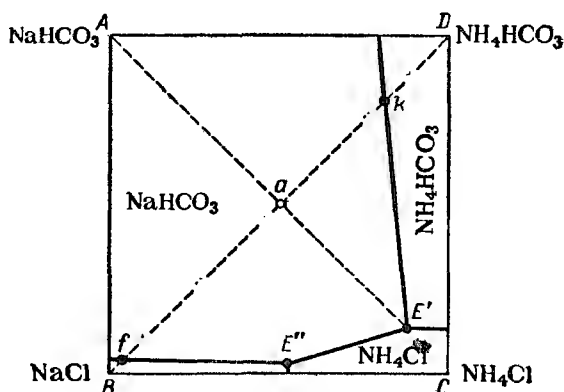


Рис. VIII.4 Изотерма растворимости в системе  $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $32^\circ\text{C}$  (схематическое изображение).

Для выполнения расчета определим состав раствора в точке  $E'$  (в моль на 1 моль сухого состава):  $\text{Na}^+ - 0,14$ ;  $\text{NH}_4^+ - 0,86$ ;  $\text{Cl}^- - 0,86$ ;  $\text{HCO}_3^- - 0,14$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 6,0$ .

Составим уравнение материального баланса процесса:

$$x \text{NaCl} + y \text{NH}_4\text{HCO}_3 + z \text{H}_2\text{O} = n \text{NaHCO}_3 + (0,14\text{Na}^+ + 0,86\text{NH}_4^+ + 0,14\text{HCO}_3^- + 0,86\text{Cl}^- + 6,0\text{H}_2\text{O})$$

Составляем частные уравнения по:

$$\text{Na} \dots x = n + 0,14; \quad \text{Cl} \dots x = 0,86; \quad \text{NH}_4 \dots y = 0,86;$$

$$\text{HCO}_3 \dots y = n + 0,14; \quad \text{H}_2\text{O} \dots z = 6,0$$

решение которых дает  $n = 0,72$ .

Таким образом, для получения раствора  $E'$  необходимо смешать 0,86 моль  $\text{NaCl}$ , 0,86 моль  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и 6,0 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом в осадок выделится 0,72 моль  $\text{NaHCO}_3$ .

Количество  $\text{NaCl}$ , которое затрачивается при этом для получения 1000 кг  $\text{NaHCO}_3$ , составит:

$$\frac{0,86 \cdot 58,5}{0,72 \cdot 84} \cdot 1000 = 833 \text{ кг}$$

(84 и 58,5 — молекулярные массы  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ ).

Степени использования, %:

$$\text{натрия } U_{\text{Na}} = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]}{[\text{Cl}^-]} \cdot 100 = \frac{0,86 - 0,14}{0,86} \cdot 100 = 83,8$$

$$\text{аммиака } U_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] - [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot 100 = \frac{0,86 - 0,14}{0,86} \cdot 100 = 83,8$$

Исходный раствор поваренной соли должен содержать 0,86 моля NaCl, 6 моль H<sub>2</sub>O и 0,86 моль H<sub>2</sub>O, которые прореагировали при аммонизации (см. стр. 408):

$$\frac{0,86 \cdot 58,5}{0,86 \cdot 58,5 + 6,86 \cdot 18} \cdot 100 = 29\% \quad \text{или} \quad \frac{29 \cdot 1170}{150} = 340 \text{ г/дм}^3$$

[1170 — плотность 29%-ного раствора NaCl, кг/м<sup>3</sup>].

В производстве соды обычно используют растворы, содержащие ~310 г/дм<sup>3</sup> NaCl. При этом степень использования натрия обычно не превышает 75%. Для достижения максимального значения  $U_{\text{Na}}$  к рассолу в процессе карбонизации следует добавлять твердую поваренную соль. Это возможно только при наличии на заводе чистой поваренной соли, получаемой, например, в цехе хлористого кальция или хлористого аммония. Однако это удорожает продукт (кальцинированную соду) и создает дополнительные технические трудности. Кроме того, на практике систему не доводят до равновесного состояния, так как для этого требуется продолжительное время, что экономически невыгодно.

**Пример VIII.10.** Определить степень использования натрия при карбонизации, если концентрация хлорида аммония в маточной жидкости 187 г/дм<sup>3</sup>, а концентрация иона хлора 177,5 г/дм<sup>3</sup>.

*Решение.* Используя переводный коэффициент (стр. 410), получаем концентрации, н. д.:

$$\text{NH}_4\text{Cl} \frac{187}{2,675} = 70$$

$$\text{Cl}^- \frac{177,5 \cdot 58,5}{2,923 \cdot 35,5} = 100$$

$$\text{Отсюда: } U_{\text{Na}} = \frac{70}{100} \cdot 100 = 70\%.$$

**Пример VIII.11.** Определить количество рассола (в м<sup>3</sup>), необходимое для получения 1000 кг стандартной 99,2%-ной соды, если концентрация хлорида натрия в рассоле 106 н. д., а степень использования натрия 67%.

*Решение.* Из 1 м<sup>3</sup> рассола получают соды

$$106 \cdot \frac{67}{100} \cdot 2,65 = 188,2 \text{ кг}$$

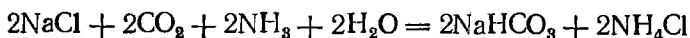
где 2,65 — масса соды (в кг), содержащейся в 1 м<sup>3</sup> раствора с концентрацией 1 н. д.

На получение 1000 кг стандартной (99,2%-ной) соды необходимо рассола:

$$\frac{99,2 \cdot 1000}{100 \cdot 188,2} = 5,27 \text{ м}^3$$

**Пример VIII.12.** Определить расход рассола, известняка (100% CaCO<sub>3</sub>) и аммиака (100% NH<sub>3</sub>) для получения 1000 кг соды (99,2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), если содержание NaCl в рассоле 306,1 г/дм<sup>3</sup>, а степень превращения NaCl в соду составляет 74%.

*Решение.* Согласно уравнениям



на образование 1 кмоль Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> расходуется 2 кмоль NaCl, 1 кмоль CaCO<sub>3</sub> и 2 кмоль NH<sub>3</sub>. Стехиометрический расход NaCl:

$$\frac{1000 \cdot 2 \cdot 58,5}{106} = 1104 \text{ кг}$$

С учетом степени превращения (74%) и содержания Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в продукте (99,2%) для получения 1000 кг соды потребуется NaCl:

$$(1104 \cdot 99,2) / 74 = 1480 \text{ кг}$$

Объем рассола, содержащего 306,1 г/дм<sup>3</sup> (или кг/м<sup>3</sup>) NaCl, равен (на 1000 кг соды):

$$1480 / 306,1 = 4,85 \text{ м}^3$$

С учетом неполноты реакции, загрязненности сырья, а также заводских потерь практический расход NaCl на 1000 кг соды составляет 1550 кг (или 5,0 м<sup>3</sup> рассола).

Теоретический расход CaCO<sub>3</sub>:  $(1000 \cdot 100) / 106 = 940 \text{ кг}$ .

Практический расход известняка с учетом содержания в нем примесей и неполноты диссоциации 1100—1250 кг.

Теоретический расход аммиака (без учета регенерации его) вычисляем по уравнению:

$$\frac{1000 \cdot 2 \cdot 17}{106} = 320 \text{ кг}$$

Практический расход NH<sub>3</sub> определяется лишь потерями и составляет ~1,3 кг на 1000 кг соды.

**Пример VIII.13.** Рассчитать коэффициенты использования натрия и аммиака, количество поглощенного CO<sub>2</sub> и количество выдуваемого аммиака в карбонизационной колонне.

## Исходные данные

Количество веществ, поступающих в колонну с жидкостью, кг/1000 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$\text{NaCl}$ . . . . .	1550,1
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . . . . .	923
$\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .	337,4
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	4230,2
примес . . . . .	21,6
<hr/>	
Всего . . . . .	7062,3

Состав жидкости, выходящей из колонны, н. д.:

$\text{Cl}^-$ . . . . .	96	связанный $\text{NH}_3^*$ . . . . .	71 *
прямой титр . . . . .	24 *	$\text{CO}_2$ . . . . .	37
общий титр . . . . .	95 *		

\* На водовых заводах общим титром (в н. д.) называют общее содержание аммиака в жидкости, прямым титром — содержание свободного и полусвязанного аммиака, т. е. содержание в растворе  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и углеаммонийных солей. Связанным аммиаком называют аммиак, находящийся в растворе в виде аммонийных солей сильных кислот —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

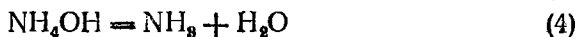
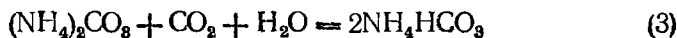
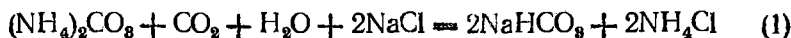
Количество жидкости на 1000 кг соды  $5,54 \text{ м}^3$ , ее плотность  $1108 \text{ кг/м}^3$ .

### Решение.

Количество веществ в жидкости, выходящей из колонны на 1000 кг соды, рассчитываем с использованием коэффициентов, приведенных выше:

$$\begin{aligned} \text{NH}_4\text{Cl} & \dots\dots\dots 71 \cdot 2,675 \cdot 5,54 = 1050 \text{ кг} \\ \text{NaCl} & \dots\dots\dots (96 - 71) \cdot 2,923 \cdot 5,54 = 405 \text{ кг} \\ \text{NH}_4\text{HCO}_3 & \dots\dots\dots 37 - 24 = 13 \text{ н. д. или } 13 \cdot 3,953 \cdot 5,54 = 285 \text{ кг} \\ (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 & \dots\dots\dots 24 - 13 = 11 \text{ н. д. или } 11 \cdot 2,402 \cdot 5,54 = 146 \text{ кг} \end{aligned}$$

В колонне протекают следующие реакции:



Количество  $\text{NaHCO}_3$ , образующееся по реакции (1), эквивалентно содержанию  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в жидкости, выходящей из колонны, и составляет

$$1050 \cdot \frac{84}{53,5} = 1650 \text{ кг}$$

где 84 и 53,5 — молекулярные массы  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Содержание отдельных компонентов в жидкости, выходящей из колонны кг:

NaCl . . . . .	405
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> . . . . .	285
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	1050
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	146
примеси . . . . .	21,6

Всего . . . . . 1907,6

Количество воды в жидкости, вытекающей из колонны: 1108·5,54 — 1907,6 = 4222,4 кг.

Общее количество суспензии, вытекающей из колонны, равно: 1108·5,54 + 1650 = 7780 кг.

В процессе карбонизации жидкость в колонне поглощает двуокись углерода, которая реагирует по реакциям (1)—(3). Количество поглощенной СО<sub>2</sub> может быть рассчитано по разности между количествами ее: уходящим из колонны с раствором и осадком и поступившим в колонну с исходным раствором,

Приход СО<sub>2</sub>, кг:

$$\text{с } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \quad 923 \frac{44}{96} = 423$$

Расход СО<sub>2</sub>, кг:

$$\text{с } \text{NH}_4\text{HCO}_3 \quad 285 \frac{44}{79} = 159$$

$$\text{с } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \quad 146 \frac{44}{96} = 67$$

$$\text{с } \text{NaHCO}_3 \quad 1650 \frac{44}{84} = 865$$

Всего . . . 1091

Поглощено СО<sub>2</sub>: 1091 — 423 = 668 кг.

Количество аммиака, выдуваемого из колонны в процессе карбонизации, рассчитываем аналогичным образом.

Приход NH<sub>3</sub>, кг:

$$\text{с } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \quad 923 \frac{34}{96} = 327$$

$$\text{с } \text{NH}_4\text{OH} \quad 337,4 \frac{17}{35} = 164$$

Всего . . . 491

Расход  $\text{NH}_3$  с жидкостью из колонны, кг:

$$с \text{ NH}_4\text{Cl} \quad 1050 \frac{17}{53,5} = 334$$

$$с \text{ (NH}_4)_2\text{CO}_3 \quad 146 \frac{34}{96} = 51,6$$

$$с \text{ NH}_4\text{HCO}_3 \quad 285 \frac{17}{79} = 61,4$$

---

Всего . . . 447

Уходит аммиака с газом:  $491 - 447 = 44$  кг.

Степень использования, %:

$$\text{аммиака} \quad U_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{связ}}}{[\text{NH}_3]_{\text{общ}}} \cdot 100 = \frac{334}{447} \cdot 100 = 74,8$$

$$\text{хлорида натрия} \quad U_{\text{NaCl}} = \frac{[\text{NaCl}]_{\text{исп}}}{[\text{NaCl}]_{\text{общ}}} \cdot 100 = \frac{1150}{1550} \cdot 100 =$$

$= 74,2$

$\left[ 1150 = 1650 \frac{58,5}{84} \right]$  — количество  $\text{NaCl}$ , пошедшее на образование  $1650$  кг  $\text{NaHCO}_3$ .

**Пример VIII.14.** Рассчитать производительность барабанного вакуум-фильтра БС 5,6 — 1,8/1,0 для фильтрации бикарбоната. Диаметр барабана фильтра  $D = 1,8$  м, длина барабана  $l$  м. Ширина слоя бикарбоната на фильтре  $L = 0,98$  м. Скорость вращения барабана фильтра  $1 \text{ мин}^{-1}$ . Толщина слоя осадка на фильтре  $\delta = 40$  мм. После срезания ножом на фильтре остается слой осадка толщиной  $\delta' = 5$  мм. Коэффициент выхода соды из бикарбоната  $0,52$ ; плотность осадка  $1320 \text{ кг/м}^3$ .

*Решение.*

Производительность вакуум-фильтра ( $G$  в т/ч в пересчете на соду) определяем по формуле

$$G = \frac{F \delta \rho \varphi n \cdot 60 \omega}{1000 \eta}$$

где  $F$  — площадь фильтрующей поверхности,  $\text{м}^2$ ;  
 $\delta$  — толщина слоя осадка бикарбоната на фильтре, м;  
 $\rho$  — плотность осадка на фильтре,  $\text{кг/м}^3$ ;  
 $\varphi$  — коэффициент снимаемости;  
 $n$  — скорость вращения барабана,  $\text{мин}^{-1}$ ;  
 $\omega$  — коэффициент выхода соды из бикарбоната;  
 $\eta$  — коэффициент перевода на стандартную соду (0,992).

За один оборот барабана осадок снимается с площади, равной:

$$F = \pi DL = 3,14 \cdot 1,8 \cdot 0,98 = 5,55 \text{ м}^2$$

Коэффициент снимаемости осадка рассчитываем, исходя из общей толщины слоя осадка и толщины слоя его, остающегося на ткачи после срезания:

$$\varphi = \frac{\delta - \delta'}{\delta} = \frac{40 - 5}{40} = 0,875$$

Производительность фильтра по продукту:

$$G = \frac{5,55 \cdot 0,04 \cdot 1320 \cdot 0,875 \cdot 1 \cdot 60 \cdot 0,52}{1000 \cdot 0,992} = 8,07 \text{ т/ч}$$

### Кальцинация бикарбоната натрия

Сырой бикарбонат натрия, полученный после отделения от маточного раствора (фильтровой жидкости), прокаливают во вращающихся сушильных печах. В результате этого образуется конечный продукт — кальцинированная сода. Выделяющуюся при этом двуокись углерода охлаждают для конденсации водяного пара и после очистки от содовой пыли направляют в колонны карбонизации аммонизированного рассола. Образующийся при охлаждении газа раствор (слабая жидкость) содержит некоторое количество соды и аммиака. Из него выделяют аммиак на станции дистилляции и оставшийся разбавленный содовый раствор используют для промывки бикарбоната натрия, гашения извести или в процессе получения едкого натра.

**Пример VIII.15.** Составить тепловой баланс и определить расход природного газа для кальцинации 1000 кг бикарбоната натрия в печах кальцинации с наружным обогревом.

### Исходные данные

Выход соды из бикарбоната натрия 63%.

Влажность бикарбоната натрия 14%.

Содержание  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в бикарбонате натрия 3,5%.

Температуры, в °С, начальные: бикарбоната натрия, природного газа и воздуха 25; выходящей из сушилок соды 140; выходящего из сушилок газа 140; топочных газов на выходе 380.

Теплота горения природного газа 33 430 кДж/кг.

Удельные теплоемкости, в кДж/(кг·К): природного газа — 0,84; сырого бикарбоната — 1,84; соды — 1,09; воздуха — 1,26 и топочного газа — 0,84.

Теплопотери в окружающую среду составляют 25% от общего количества расходуемой теплоты.

На сгорание 1 кг природного газа расходуется 17,5 кг воздуха.



### Решение.

#### Приход теплоты

За счет сжигания топлива выделяется

$$Q_1 = 33\,430x$$

где  $x$  — расход мазута для кальцинации 1000 кг сырого бикарбоната, кг.

Природный газ приносит:

$$Q_2 = x \cdot 0,84 \cdot 25 = 21x$$

Количество теплоты, внесенной в топку с воздухом, подаваемым для сжигания мазута, равно:

$$Q_3 = 17,5x \cdot 1,26 \cdot 25 = 551x$$

В топку с сырым бикарбонатом поступает:

$$Q_4 = 1000 \cdot 1,84 \cdot 25 = 46\,000 \text{ кДж}$$

Итак:  $Q_{\text{црпх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 =$

$$= 33\,430x + 21x + 46\,000 + 551x = 34\,002x + 46\,000.$$

#### Расход теплоты

С готовой содой из печи кальцинации уносится

$$Q_1 = 1000 \cdot 0,825 \cdot 0,63 \cdot 1,09 \cdot 140 = 79\,300 \text{ кДж}$$

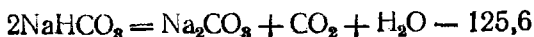
где 0,825 — содержание бикарбоната в сыром полупродукте, поступающем в печь кальцинации;

0,63 — выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из бикарбоната;

1,09 — теплоемкость соды, кДж/(кг·К);

140 — температура соды, °С.

Количество теплоты, расходуемой на разложение, кДж: бикарбоната натрия согласно реакции —



$$Q_2 = \frac{1000 \cdot 0,825 \cdot 0,63 \cdot 125,6}{106} \cdot 1000 = 615\,000$$

бикарбоната аммония согласно реакции —



$$Q_3 = \frac{0,035 \cdot 1000 \cdot 172}{79} \cdot 1000 = 76\,100$$

Для вычисления количества теплоты, теряемой с водяным паром, содержащимся в отходящих газах при 140 °С, необходимо найти массу пара; она складывается из масс, в кг:

гигроскопической влаги бикарбоната 140

водяного пара, выделяющегося при разложении  $\text{NaHCO}_3$  —

$$\frac{18 \cdot 1000 \cdot 0,825 \cdot 0,63}{106} = 88,2$$

водяного пара, образующегося при разложении  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow$   
 $(18 \cdot 35)/79 = 8$ .

Всего водяного пара:  $140 + 88,2 + 8 = 236,2$  кг.  
 Количество теплоты, уносимой водяным паром

$$Q_4 = 236,2 \cdot 2750 = 647\,000 \text{ кДж}$$

где 2750 — энтальпия пара, кДж/кг.

Теплопотери:

с топочными газами  $Q_5 = 18,5x \cdot 0,84 \cdot 380 = 5900x$

в окружающую среду; они составляют 25% от прихода теп-

лоты

$$(34\,002x + 46\,000) \cdot 0,25 = 8520x + 11\,500.$$

Всего расход теплоты:

$$Q_{\text{расх}} = 79\,300 + 615\,000 + 76\,100 + 647\,000 + 5900x + 8520x +$$

$$+ 11\,500 = 1\,428\,900 + 14\,420x$$

Приравнявая  $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$ , находим  $x$ :

$$34\,002x + 46\,000 = 1\,428\,900 + 14\,420x; \quad x = 70,7 \text{ кг}$$

Таким образом, расход природного газа на кальцинацию 1000 кг сырого бикарбоната равен 70,7 кг, что в пересчете на 1000 кг соды составит:

$$70,7/0,63 = 112 \text{ кг}$$

Составляем тепловой баланс кальцинации на 1000 кг бикарбоната натрия:

Приход	кДж	Расход	кДж
за счет сжигания топлива	2 361 460	теплота, уносимая из печи содой . . . . .	79 300
за счет энтальпии природного газа . . . . .	1 490	теплота, расходуемая на разложение	
теплота, внесенная в топку воздухом . . . . .	38 950	$\text{NaHCO}_3$ . . . . .	615 000
сырым бикарбонатом	46 000	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . . . . .	76 100
		теплота, теряемая с водяным паром . . . . .	647 000
		теплопотери	
		с топочными газами . .	417 000
		в окружающую среду	613 500
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	2 447 900	Всего . . . . .	2 447 900

**Пример VIII.16.** Рассчитать необходимое количество рассола для содового завода производительностью 210 000 т/год (600 т/сут) 99,2%-ной кальцинированной соды, если рассол, плотность которого 1,21 т/м<sup>3</sup>, содержит 312 г/дм<sup>3</sup> NaCl, а часть соды идет на приготовление 50 000 т/год едкого натра при расходе 1,335 т  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 1 т каустической соды.

Содовый раствор для каустификации готовят в декарбонаторе путем обработки паром бикарбоната, согласно реакции:



Расчет ведем на суточную производительность 100%-ого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Решение.* Количество кальцинированной соды (100%-ого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), необходимое для производства каустической соды

$$(50\,000 \cdot 1,335)/(350 \cdot 24) = 7,95 \text{ т/ч}$$

где 350 — число рабочих дней в году.

Производительность завода в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$\frac{600}{24} \cdot 0,992 = 24,8 \text{ т/ч или } 24,8 \cdot 24 = 595,2 \text{ т/сут}$$

Количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в кальцинированной соде, выпускаемой в виде продукта:

$$24,8 - 7,95 = 16,85 \text{ т/ч или } 16,85 \cdot 24 = 404,4 \text{ т/сут}$$

Определим суточные потери соды (100%-ого  $\text{NaCO}_3$ ) по операциям.

Потери при укупорке принимаем равными 0,25%. Так как укупоривается только кальцинированная сода, выпускаемая в виде готового продукта, то потери при укупорке равны:

$$\frac{404,4 \cdot 0,25}{100 - 0,25} = 1,01 \text{ т/сут}$$

В пересчете на 1000 кг условной продукции это составляет:

$$(1,01 \cdot 1000)/600 = 1,68 \text{ кг}$$

Расход соды на очистку рассола принимаем равным  $x$  т/сут.

Расход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в отделении очистки рассола на 1000 кг соды составляет:

$$(x/600) \cdot 1000 = 1,666x \text{ кг}$$

Потери соды со слабыми жидкостями, получаемыми при улавливании пыли из газа сушилок, принимаем равными 1,5%; они составят

$$\frac{(404,4 + 1,01 + x) \cdot 1,5}{100 - 1,5} = 6,17 + 0,0152x \text{ т/сут}$$

или на 1000 кг соды:

$$\frac{(6,17 + 0,0152x) \cdot 1000}{600} = 1028 + 0,025x \text{ кг}$$

(Это количество соды не теряется безвозвратно, так как унесенная из сушилок сода улавливается в коллекторе и скруббере, а в даль-

нейшем используется в виде слабых жидкостей в производстве каустической соды).

Далее определим потери соды в сушилках и декарбонизаторе в результате реакции:



По практическим данным, содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в сыром бикарбонате в пересчете на 1000 кг соды составляет 4,15 кг.

Так как 1 кмоль  $\text{NaHCO}_3$  эквивалентен 0,5 кмоль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то потери  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 1000 кг соды будут

$$(106 \cdot 4,15) / (2 \cdot 53,5) = 4,11 \text{ кг}$$

или в сутки:

$$(4,11 \cdot 600) / 1000 = 2,47 \text{ т/сут}$$

Потери соды на фильтрах в виде бикарбоната, по практическим данным, составляют 2,25%; они равны

$$\frac{(595,2 + 1,01 + x + 2,47) \cdot 2,25}{100 - 2,25} = 13,78 + 0,023x \text{ т/сут}$$

или на 1000 кг соды:

$$\frac{(13,78 + 0,023x) \cdot 1000}{600} = 22,97 + 0,0383x \text{ кг/сут}$$

Для получения 1000 кг условного продукта (кальцинированной и каустической соды в пересчете на кальцинированную соду) необходимо выработать  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$1000 \cdot 0,992 = 992 \text{ кг}$$

а с учетом потерь при укупорке (1,68 кг), расхода соды на очистку рассола (1,666 кг), потерь при сушке и декарбонизации (4,11 кг) и потерь при фильтрации бикарбоната (22,97 + 0,0383x кг) нужно выработать  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$\begin{aligned} 992 + 1,68 + 1,666x + 4,11 + 22,97 + 0,0383x = \\ = 1020,76 + 1,704x \text{ кг} \end{aligned}$$

(Потери со слабыми жидкостями не учитываем, так как они возвращаются в процесс).

Расход  $\text{NaCl}$  на выработку 1000 кг соды с учетом степени превращений, равной 72%, составит:

$$\frac{(1020,76 + 1,704x) \cdot 2 \cdot 58,5}{106 \cdot 0,72} = 1505 + 2,613x \text{ кг}$$

Расход рассола, содержащего 312 г/дм<sup>3</sup>  $\text{NaCl}$ :

$$\frac{1565 + 2,613x}{312} = 5,02 + 0,00836x \text{ м}^3$$

С учетом потери рассола (со шламом) при его очистке в количестве 0,2 м³ на 1000 кг соды общий расход рассола:

$$5,02 + 0,2 + 0,00836x = 5,22 + 0,00836x \text{ м}^3$$

Так как, по опытным данным, на очистку 1 м³ рассола необходимо затратить 6,864 кг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, то расход Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для очистки рассола на 1000 кг соды равен:

$$(5,22 + 0,00836x) \cdot 6,864 \text{ кг}$$

Выше этот расход Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на очистку (на 1000 кг соды) был определен равным 1,666x. Приравнявая эти величины, находим суточный расход Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на очистку:  $x = 22,23$  т.

Используя найденное значение  $x$ , определим все потери и расход рассола.

Расход Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в отделении очистки рассола равен:

$$1,666 \cdot 22,23 = 37,03 \text{ кг на 1000 кг соды}$$

Количество содовой пыли, уходящей из сушилок, улавливаемой и используемой в производстве каустической соды («потеря» соды со слабыми жидкостями), в сутки составляет

$$6,17 + 0,0152 \cdot 22,23 = 6,61 \text{ т/сут}$$

или на 1000 кг соды:

$$(6,61 \cdot 1000)/600 = 10,85 \text{ кг Na}_2\text{CO}_3$$

Потеря при фильтрации

$$13,78 + 0,023 \cdot 22,23 = 14,29 \text{ т/сут}$$

или на 1000 кг соды:

$$(14,29 \cdot 1000)/600 = 23,82 \text{ кг}$$

Таким образом, потери (в пересчете на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) составят (на 1000 кг соды):

	кг	т/сут
потери при укупорке . . . . .	1,68	1,01
расход на очистку . . . . .	37,03	22,23
расход со слабыми жидкостями . . . . .	10,85	6,51
потери на реакции в сушилках и при декарбонизации . . . . .	4,11	2,47
потери при фильтрации . . . . .	23,82	14,29

---

Всего потерь (без расхода со слабыми жидкостями) . . . . . 77,49 46,51

Расход рассола на 1000 кг соды:

$$5,22 + 0,00836x = 5,22 + 0,00836 \cdot 22,23 = 5,4 \text{ м}^3$$

## Дистилляция (регенерация аммиака) (рис. VIII.5)

В процессе дистилляции регенерируют аммиак из жидкостей содового производства и возвращают его на аммонизацию рассола. Дистилляции подвергают фильтровую жидкость, содержащую связанный [в виде  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и небольшого количества  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] и полусвязанный [в виде  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ] аммиак, а также слабые жидкости, получаемые, например, при промывке газов сушильных печей и содержащие в основном свободный и полусвязанный аммиак. Процесс ведут в подогревателях для разло-

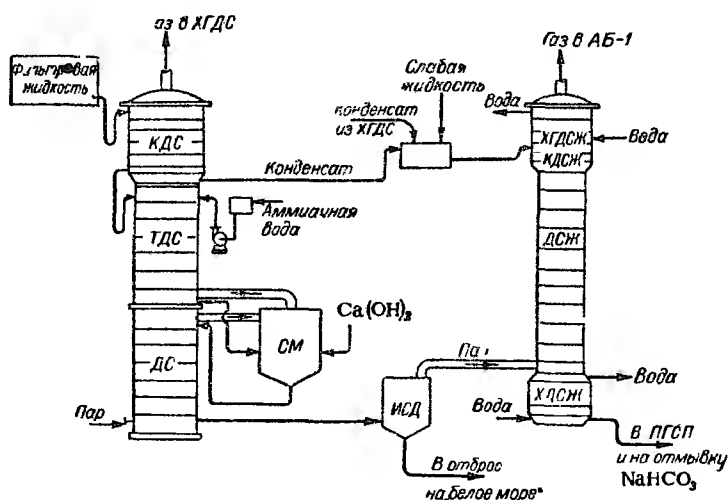


Рис. VIII.5. Принципиальная схема отделения дистилляции

КДС — конденсатор дистилляции; ТДС — теплообменник дистилляции; ДС — дистиллер; СМ — смеситель; ИСД — испаритель дистилляции; ХГДС — холодильник газа дистилляции; АБ-1 — первый абсорбер; ХГДСЖ — холодильник газа дистилляции слабой жидкости; ДСЖ — дистиллер слабой жидкости; ХДСЖ — холодильник дистиллера слабой жидкости; КДСЖ — конденсатор дистиллера слабой жидкости

жения соединений полусвязанного аммиака, в смесителе для регенерации связанного аммиака известковым молоком и в дистиллере — для отгонки паром растворенного аммиака.

В процессе дистилляции фильтровая жидкость поступает в конденсатор дистилляции (КДС), где она подогревается газом, поступающим из теплообменника дистилляции (ТДС). Выделяющиеся при этом  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  отделяют в сепараторе и присоединяют к общему потоку газа, выходящему из КДС. Жидкость из конденсатора дистилляции поступает в теплообменник дистилляции. Сюда же подают аммиачную воду для восполнения потерь аммиака в производстве. Снизу в теплообменник дистилляции поступает газ из дистиллера (ДС), который для отделения от брызг раствора предварительно пропускают через верхнюю часть смесителя (СМ).

В теплообменнике дистилляции происходит окончательное разложение углеаммонийных солей.

Из теплообменника дистилляции жидкость поступает в смеситель, где ее обрабатывают известковым молоком, и далее в дистиллер для окончательной отгонки аммиака. В нижнюю бочку дистиллера подают отработанный пар турбин или паровых машин. Из дистиллера жидкость поступает в испаритель (ИСД), а затем в отброс на «белое море». Пар из испарителя поступает в дистиллер слабой жидкости (ДСЖ).

Слабую жидкость, конденсат из холодильника газа дистилляции (ХГДС) и конденсат из КДС подают в конденсатор дистилляции слабой жидкости (КДСЖ). В межтрубное пространство конденсатора слабой жидкости поступает газ из дистиллера слабой жидкости (ДСЖ). Охлажденный газ из конденсатора дистиллера слабой жидкости направляют в газовый холодильник (ХГДСЖ) и далее в первый абсорбер (АБ-1).

Жидкость, подогретая в конденсаторе слабой жидкости, проходит через дистиллер слабой жидкости и поступает в холодильник (ХДСЖ). Охлажденная жидкость направляется в промыватель газа содовых печей (ПГСП) и на промывку бикарбоната.

**Пример VIII.17.** Определить расход пара на дистилляцию аммиака из жидкости в расчете на 1000 кг соды при следующих условиях работы дистиллера:

объем жидкости, поступающей из ТДС . . . . .	7 м <sup>3</sup>	теплота конденсации пара при 115 °С . . . . .	2220 кДж/кг
объем известкового молока . . . . .	2,5 м <sup>3</sup>	теплопотери за счет излучения . . . . .	10% от общего расхода теплоты
содержание в поступающей жидкости			
NH <sub>3</sub> в виде		температура жидкости, поступающей в ТДС	45 °С
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> . . . . .	150 кг	температура известкового молока, поступающего в смеситель	55 °С
NH <sub>3</sub> в виде NH <sub>4</sub> OH	350 кг		
CO <sub>2</sub> . . . . .	39 г/дм <sup>3</sup>		
давление используемого пара . . . . .	172,2 кПа (115 °С)		

Удельную теплоемкость жидкостей принять равной 3,41 кДж/(кг·К).

*Решение.*

Расход пара вычисляем по количеству теплоты, необходимой, кДж:

$$\text{для разложения NH}_4\text{HCO}_3 \quad Q_1 = \frac{150 \cdot 1000}{17} \cdot 46,1 = 406\,760$$

[46,1 — теплота разложения NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, кДж/моль];

$$\text{для отгонки аммиака} \quad Q_2 = \frac{(150 + 350) \cdot 1000}{17} \cdot 35,3 = 1\,038\,230$$

[35,3 — теплота растворения аммиака, кДж/моль];

для отгонки двуокиси углерода  $Q_3 = \frac{39 \cdot 7 \cdot 1000}{44} \cdot 24,6 = 152\,900$

[24.6 — теплота растворения двуокиси углерода, кДж/моль];

для нагревания жидкости  $Q_4 = 7 \cdot 3410 (115 - 45) + 2,5 \times \times 3410 (115 - 55) = 1\,670\,900 + 511\,500 = 2\,182\,400$

Общее количество необходимой теплоты (без теплотерь):

$Q'_{\text{расх}} = 406\,760 + 1\,038\,230 + 152\,900 + 2\,182\,400 = 3\,780\,290$  кДж

Учитывая 10%-ные теплотери, т. е. 378 029 кДж, получим общий расход теплоты на дистилляцию:

$Q_{\text{расх}} = 3\,780\,290 + 378\,029 = 4\,158\,319$  кДж

Требуемое количество пара:  $4158\,319/2220 = 1873$  кг

На подогрев жидкостей расходуется теплоты

от полезного расхода  
теплоты

от общего расхода теплоты  
(с учетом теплотерь)

$\frac{2\,182\,400}{3\,780\,290} \cdot 100 = 57,7\%$  или  $\frac{2\,182\,400}{4\,158\,319} \cdot 100 = 52,5\%$

Следовательно, для уменьшения расхода пара существенно достичь максимального подогрева фильтровой жидкости и известкового молока в теплообменнике дистилляции.

**Пример VIII.18.** Составить материальный баланс дистиллера, если жидкость, поступающая в него из смесителя, содержит, %:

NaCl	4,51	CaSO <sub>4</sub>	0,09
NH <sub>3</sub>	4,08	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,05
CaCl <sub>2</sub>	10,9	H <sub>2</sub> O	80,34

Плотность раствора 1104 кг/м<sup>3</sup>; количество раствора, поступающего в дистиллер на 1000 кг соды, 8,84 м<sup>3</sup>. Вместе с жидкостью из смесителя поступают взвешенные частицы (в % от массы жидкости): Ca(OH)<sub>2</sub>—1,180 и CaCO<sub>3</sub>—1,525; в нижнюю часть дистиллера подаются водяной пар в количестве 159,5 кг на 1 т раствора. Жидкость, выходящая из дистиллера, уносит NH<sub>3</sub> в количестве 1 кг на 1000 кг соды. Содержание аммиака в газе, выходящем из дистиллера, 29,4% (масс).

Расчет ведем на 1000 кг соды.

*Решение.* Количество раствора, поступающего в дистиллер из смесителя:

$$8,84 \cdot 1104 = 9759 \text{ кг}$$

Содержание в растворе солей, кг:

NaCl	9759 · 0,0451 = 440
CaCl <sub>2</sub>	9759 · 0,109 = 1065
CaSO <sub>4</sub>	9759 · 0,0009 = 9
Ca(OH) <sub>2</sub>	9759 · 0,0005 = 5
NH <sub>3</sub>	9759 · 0,0408 = 398

Всего . . .

1917



Количество воды в растворе:  $9759 - 1917 = 7842$  кг.

Количество осадка, поступающего с раствором, кг:

$$\begin{array}{l} \text{Ca(OH)}_2 \dots\dots\dots 9759 \cdot 0,0118 = 115 \\ \text{CaCO}_3 \dots\dots\dots 9759 \cdot 0,01525 = 149 \end{array}$$

Всего . . . . . 264

Количество пара, поступающего в дистиллер:  
 $159,5 (9759/1000) = 1557$  кг.

Количество аммиака, выходящего из дистиллера:  
 $398 - 1 = 397$  кг.

С аммиаком уходит пара:

$$397 \frac{100 - 29,4}{29,4} = 951 \text{ кг}$$

Количество жидкости, выходящей из дистиллера в испаритель:

$$9759 + 1557 - 397 - 951 = 9968 \text{ кг}$$

Эта жидкость содержит воды

$$7842 + (1557 - 951) = 8448 \text{ кг}$$

и растворенных веществ, кг:

NaCl . . . . . 440	Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . . 5
CaCl <sub>2</sub> . . . . . 1065	NH <sub>3</sub> . . . . . 1
CaSO <sub>4</sub> . . . . . 9	

Ниже приведен материальный баланс дистиллера (на 1000 кг соды).

Приход	кг	Расход	кг
жидкость из смесителя		жидкость в испаритель	
NaCl . . . . .	440	NaCl . . . . .	440
CaCl <sub>2</sub> . . . . .	1 065	CaCl <sub>2</sub> . . . . .	1 065
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	9	CaSO <sub>4</sub> . . . . .	9
Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .	5	Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .	5
NH <sub>3</sub> . . . . .	398	NH <sub>3</sub> . . . . .	1
H <sub>2</sub> O . . . . .	7 842	H <sub>2</sub> O . . . . .	8 448
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	9 759	Всего . . . . .	9 968
осадок в жидкости смесителя		осадок в жидкости из ди-	
Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .	115	стиллера	
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	149	Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .	115
<hr/>		CaCO <sub>3</sub> . . . . .	149
Всего . . . . .	264	<hr/>	
пар	1 557	Всего . . . . .	264
		газ в теплообменник	
		NH <sub>3</sub> . . . . .	397
		H <sub>2</sub> O . . . . .	951
		<hr/>	
		Всего . . . . .	1348
<hr/>		<hr/>	
Итого . . . . .	11 580	Итого . . . . .	11 580

**Пример VIII.19.** Исходя из условий предыдущего примера, составить тепловой баланс дистиллера на 1000 кг соды. Температура жидкости, поступающей из смесителя, 89 °С; теплоемкость 3,41 кДж/(кг·К). Теплоемкость осадка 1,05 кДж/(кг·К). Температура газа, выходящего из дистиллера, 97 °С. Теплоемкость аммиака 2,18 кДж/(кг·К). Теплотери 0,4%.

*Решение.*

**П р и х о д т е п л о т ы**

Теплоты поступает, кДж:

с жидкостью из смесителя  $Q_1 = 9759 \cdot 89 \cdot 3,41 = 2\,961\,760$

с осадком в жидкости из смесителя  $Q_2 = 264 \cdot 89 \cdot 1,05 = 24\,670$

с паром  $Q_3 = 1557 \cdot 2700 = 4\,203\,900$

[2700 — энтальпия пара ( $P = 172,2$  кПа), кДж/кг].

**Р а с х о д т е п л о т ы**

Из дистиллера уходит, кДж:

с жидкостью  $Q'_1 = 9968 \cdot 3,41 t_{ж} = 33\,990 t_{ж}$

с осадком  $Q'_2 = 264 \cdot 1,05 t_{ж} = 277,2 t_{ж}$

с газами в теплообменник —

с  $\text{NH}_3$   $397 \cdot 97 \cdot 2,18 = 83\,950$

с паром  $951 \cdot 2670 = 2\,539\,170$

---


$$Q'_3 = 2\,623\,120$$

[2670 — энтальпия пара при 97 °С, кДж/кг].

Расход теплоты на отгонку  $\text{NH}_3$

$$Q'_4 = \frac{397}{17} \cdot 35,3 \cdot 1000 = 824\,820 \text{ кДж}$$

где 35,3 — теплота испарения  $\text{NH}_3$ , кДж/моль.

Теплотери:

$$Q'_5 = (Q_1 + Q_2 + Q_3) \cdot 0,004 =$$

$$= (2\,961\,760 + 24\,670 + 4\,203\,900) \cdot 0,004 = 28\,760 \text{ кДж}$$

Температура жидкости, выходящей из дистиллера:

$$t_{ж} = \frac{(Q_1 + Q_2 + Q_3) - (Q'_3 + Q'_4 + Q'_5)}{33\,990 + 277,2} =$$

$$= \frac{(2\,961\,760 + 24\,670 + 4\,203\,900) - (2\,623\,120 + 824\,820 + 28\,760)}{34\,267,2} = 108 \text{ °С}$$

Ниже приведен сводный тепловой баланс дистиллера (на 1000 кг соды).

Приход	кДж	Расход	кДж
с жидкостью из смесителя	2 961 760	с жидкостью в испаритель	3 683 690
с осадком . . . . .	24 670	с осадком . . . . .	29 940
с паром . . . . .	4 203 900	с газами . . . . .	2 623 120
		на отгонку $\text{NH}_3$ . . . . .	824 820
		теплотери . . . . .	28 760
<b>Всего . . . . .</b>	<b>7 190 330</b>	<b>Всего . . . . .</b>	<b>7 190 330</b>

**Пример VIII.20.** Рассчитать материальный и тепловой балансы пенного дистиллера слабой жидкости завода кальцинированной соды.

**И с х о д н ы е д а н н ы е**

Количество слабой жидкости 44 м<sup>3</sup>/ч.

Состав жидкости (в н. д.): общий титр NH<sub>3</sub> — 41; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 5; CO<sub>2</sub><sub>общ</sub> — 47.

Плотность жидкости 1050 кг/м<sup>3</sup>, флегмы 1040 кг/м<sup>3</sup>.

Температуры, °С: жидкости 61; флегмы 88 (на ДСЖ); сбросовой жидкости 104; газа, выходящего из ДСЖ в ХГДСЖ, 90, а газа, выходящего из ХГДСЖ, 60.

Теплоемкости, кДж/(кг·К): слабой жидкости и флегмы 3,82; отходящей (сбросовой) жидкости 3,9.

Параметры пара:  $P = 122$  кПа,  $t = 105$  °С; расход пара 275 кг/м<sup>3</sup> жидкости.

Давление вверху ДСЖ 97,2 кПа, вверху ХГДСЖ 95,2 кПа.

Схема потоков показана на рис. VIII.5 (стр. 437). Дистиллер слабой жидкости связан непосредственно с холодильником отходящих от него газов. Водяные пары, содержащиеся в отходящих от ДСЖ газах, конденсируются с образованием слабого раствора аммиачных соединений. Последний стекает обратно в ДСЖ в виде флегмы.

*Решение.*

**М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с Д С Ж ( ч а с о в о й )**

*Приход*

Количество поступающей слабой жидкости:

$$V = 44 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 44 \cdot 1050 = 46\,200 \text{ кг/ч}$$

В ней содержится аммиака и связанной с ним двуокиси углерода:

$$\begin{array}{l} \text{NH}_3 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 41 \cdot 0,85 \cdot 44 = 1530 \text{ кг (или 3,32\%)} \\ \text{CO}_2 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (47 - 5) \cdot 1,1 \cdot 44 = 2030 \text{ кг (или 4,4\%)} \end{array}$$

Количество флегмы из ХГДСЖ. Состав выходящей из холодильника флегмы можно принять равным равновесному составу жидкой фазы для входящего в ХГДСЖ газа при 88 °С, т. е. : 3,32% NH<sub>3</sub>; 4,4% CO<sub>2</sub>. Количество флегмы (в кг) обозначим через  $\Phi$ .

Количество поступающего водяного пара:

$$G_n = \left( 44 + \frac{\Phi}{\rho} \right) \cdot 275 = 12\,100 + 0,264\Phi; \quad \rho = 1040 \text{ кг/м}^3$$

*Расход*

Находим состав газа, выходящего из ДСЖ. Содержание NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> в выходящей из аппарата жидкости незначительно, поэтому в дальнейших расчетах без существенной ошибки можно считать, что аммиак и связанная с ним двуокись углерода отгоняются из

жидкой фазы полностью. Количество  $\text{CO}_2$ , уходящее с жидкостью из ДСЖ в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равно:  $5 \cdot 1,1 \cdot 44 = 242$  кг.

Содержание  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в газе из ДСЖ складывается из:

количеств их, выделяющихся в процессе дистилляции из слабой жидкости, т. е. —

$\text{NH}_3$  . . . . . 1530 кг;  $\text{CO}_2$  . . . . . 2030 кг

количеств их в флегме, которая циркулирует из ДСЖ в холодильник и обратно; в соответствии с составом флегмы они равны —

$\text{NH}_3$  . . . . .  $\Phi \cdot 0,0332$  кг;  $\text{CO}_2$  . . . . .  $\Phi \cdot 0,044$  кг

Состав газа на выходе зависит от количества подаваемого в ДСЖ водяного пара, состава слабой жидкости, температуры и давления в верху аппарата. При заданных условиях состав газа (опытные данные): 16,55%  $\text{NH}_3$ ; 21,95%  $\text{CO}_2$ ; 61,5% (масс.)  $\text{H}_2\text{O}$ .

Количество выходящего из ДСЖ газа (в кг):

$$G_r = \frac{(1530 + \Phi \cdot 0,0332) + (2030 + \Phi \cdot 0,044) \cdot 100}{21,95 + 16,55}$$

Количество выходящей из аппарата сбросовой жидкости равно сумме количеств входящей слабой жидкости, флегмы и сконденсированного водяного пара за вычетом удаляющихся в газовую фазу  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , т. е.:

$$L = [(46\ 200 - 1530 - 2030) + (\Phi - 0,0332\Phi - 0,044\Phi)] + \left[ \left( 44 + \frac{\Phi}{1040} \right) 275 - \frac{(1530 + 0,0332\Phi) \cdot 61,5}{16,55} \right] = 49\ 040 + 1,06\Phi$$

**М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с ХГДСЖ (часовой)**

*Приход*

Количество входящего газа равно количеству газа, выходящего из ДСЖ. Он содержит, кг:

$\text{NH}_3$	. . . . .	(1530 + 0,0332 $\Phi$ )
$\text{CO}_2$	. . . . .	(2030 + 0,044 $\Phi$ )
$\text{H}_2\text{O}$	. . . . .	(1530 + 0,0332 $\Phi$ ) · 61,5
		16,55

*Расход*

Температура газа, выходящего из холодильника, 60 °С, а давление 95,2 кПа. По опытным данным, состав этого газа 38%  $\text{NH}_3$ ; 50%  $\text{CO}_2$  и 12% (масс.)  $\text{H}_2\text{O}$ .

Содержащиеся в флегме  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  циркулируют в системе ДСЖ — холодильник, поэтому сухой газ на выходе из холодильника состоит из аммиака и двуокиси углерода слабой жидкости; его количество:

$$1530 + 2030 = 3560 \text{ кг}$$

Общая масса газа

$$\frac{3560 \cdot 100}{38 + 50} = 4040 \text{ кг}$$

Он содержит, кг:

$$\text{NH}_3 \quad 1530; \quad \text{CO}_2 \dots \dots \dots 2030; \quad \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots 480$$

Уходящая из ХГДСЖ флегма имеет состав, кг:

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3 \dots \dots & 0,0332\Phi \\ \text{CO}_2 \dots \dots & 0,044\Phi \\ \text{H}_2\text{O} \dots \dots & \Phi (1 - 0,0332 - 0,044) \end{array}$$

Для определения массы флегмы составим уравнение материального баланса ХГДСЖ по воде:

$$\frac{(1530 + 0,0332\Phi) \cdot 61,5}{16,55} - 480 = \Phi (1 - 0,0332 - 0,044); \quad \Phi = 6510 \text{ кг}$$

Флегма содержит, кг:

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3 \dots \dots & 6510 \cdot 0,0332 = 216 \\ \text{CO}_2 \dots \dots & 6510 \cdot 0,044 = 286 \\ \text{H}_2\text{O} \dots \dots & 6510 - (216 + 286) = 6008 \end{array}$$

Объем ее при  $\rho = 1040 \text{ кг/м}^3$ :  $6510/1040 = 6,25 \text{ м}^3$ .

Следовательно, в ДСЖ поступает всего  $44 + 6,25 = 50,25 \text{ м}^3/\text{ч}$  жидкости, содержащей, кг:

$$\text{NH}_3 \quad 1530 + 216 = 1746$$

$$\text{способной отогнаться CO}_2 \quad 2030 + 286 = 2316$$

Количество водяного пара, необходимое для проведения дистилляции:

$$G_{\text{п}} = (44 + 6,25) \cdot 275 = 13\,800 \text{ кг}$$

Количество сбросовой жидкости:  $49\,040 + 1,06\Phi = 49\,040 + 1,06 \cdot 6510 = 55\,960 \text{ кг}$ .

Масса газа, выходящего из ДСЖ (или входящего в ХГДСЖ):

$$\frac{(1530 + 0,0332 \cdot 6510) + (2030 + 0,044 \cdot 6510) \cdot 100}{22 + 16,55} = 10\,550 \text{ кг}$$

Он содержит, кг:

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_3 \dots \dots \dots & 10\,550 \cdot 0,1655 = 1746 \\ \text{CO}_2 \dots \dots \dots & 10\,550 \cdot 0,2195 = 2314 \\ \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots & 10\,550 \cdot 0,615 = 6490 \end{array}$$

Количество компонентов конденсата, образующегося в холодильнике, кг:

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots & 6490 - 480 = 6010 \\ \text{NH}_3 \dots \dots \dots & 1746 - 1530 = 216 \\ \text{CO}_2 \dots \dots \dots & 2314 - 2030 = 284 \end{array}$$

Ниже приведены часовые материальные балансы —

### ДСЖ

Приход		кг	Расход		кг
слабая жидкость (L)			сбросовая жидкость (L)		
NH <sub>3</sub>		1 530			55 960
CO <sub>2</sub> (связанная с NH <sub>3</sub> )		2 030			
вода и другие соли		42 640			
Всего . . .		46 200			
флегма Ф			газ G <sub>г</sub>		
NH <sub>3</sub>		216	NH <sub>3</sub>		1 746
CO <sub>2</sub>		286	CO <sub>2</sub>		2 314
H <sub>2</sub> O		6 008	H <sub>2</sub> O		6 490
Всего . . .		6 510	Всего . . .		
водяной пар (G <sub>п</sub> )		13 800			
Итого . . .		66 510	Итого . . .		
			66 510		

### ХГДСЖ

Приход		кг	Расход		кг
газ			выходящий газ		
NH <sub>3</sub>		1 746	NH <sub>3</sub>		1 530
CO <sub>2</sub>		2 314	CO <sub>2</sub>		2 030
H <sub>2</sub> O		6 490	H <sub>2</sub> O		480
Всего . . .		10 550	Всего . . .		
			4 040		
			флегма . . .		
			6 510		
			Итого . . .		
			10 550		

Тепловой баланс ДСЖ (часовой)

Приход теплоты

Поступает теплоты, кДж:

со слабой жидкостью ( $t = 61^\circ\text{C}$ ) —

$$Q_1 = LCt = 46\,200 \cdot 3,82 \cdot 61 = 10\,765\,500$$

с флегмой из ХГДСЖ ( $t_1 = 88^\circ\text{C}$ ) —

$$Q_2 = \Phi C_1 t_1 = 6\,510 \cdot 3,82 \cdot 88 = 2\,188\,400$$

с водяным паром ( $P = 122\text{ кПа}$   $t = 105^\circ\text{C}$ ) —

$$Q_3 = G_{п} i_{п} = 13\,800 \cdot 2,686 = 37\,066\,800$$

Расход теплоты

Уходит теплоты, кДж:

со сбросовой жидкостью ( $t' = 104^\circ\text{C}$ ) —

$$Q'_1 = L' C' t' = 55\,960 \cdot 3,9 \cdot 104 = 22\,697\,400$$

с газом, выходящим из ДСЖ ( $t = 90^\circ\text{C}$ ) —

$$Q'_2 = G_{\text{NH}_3} C_{\text{NH}_3} t + G_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} t + G_{\text{H}_2\text{O}} i_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 1746 \cdot 2,24 \cdot 90 + 2314 \cdot 1,03 \cdot 90 + 6490 \cdot 2,660 = 17\,829\,700$$

$i_{\text{NH}_3} = 2,24$  — теплоемкость  $\text{NH}_3$ , кДж/(кг·К);

$c_{\text{CO}_2} = 1,03$  — теплоемкость  $\text{CO}_2$ , кДж/(кг·К);

$i_{\text{п}} = 2660$  кДж/кг (при  $90^\circ\text{C}$ ).

Кроме того, теплота расходуется на проведение химических реакций. По практическим данным известно, что титр полусвязанного аммиака во флегме тот же, что и в слабой жидкости. Это видно из выполненного выше материального расчета; принимаем поэтому, что из общего титра  $\text{NH}_3$  в слабой жидкости, равного 41 н. д., приходится на долю  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  1 н. д. и на долю  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  40 н. д.

Итак, расход теплоты на разложение этих продуктов составит, кДж:

на разложение  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  согласно реакции —

$$\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{CO}_{2\text{г}} + \text{NH}_{3\text{п}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} - 65,5 \text{ кДж}$$
$$\left(44 + \frac{6510}{1040}\right) \cdot 1 \cdot 3,95 \cdot \frac{65,5 \cdot 1000}{79,058} = 164 \ 400$$

на разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  согласно реакции —

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CO}_{2\text{г}} + \text{NH}_{3\text{п}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} - 93,1 \text{ кДж}$$
$$\left(44 + \frac{6510}{1040}\right) \cdot 40 \cdot 2,4 \cdot \frac{93,1 \cdot 1000}{96,09} = 4 \ 673 \ 600$$

на отгонку 1 кг аммиака ( $\text{NH}_{3\text{г}} \rightarrow \text{NH}_{3\text{п}}$ ) необходимо затратить 2050 кДж/кг или всего —

$$\left(1530 + \frac{6510}{1040} \cdot 41 \cdot 0,85\right) 2050 = 3 \ 583 \ 000 \text{ кДж}$$

Теплопотери в окружающую среду принимаем равными 2% от прихода теплоты, т. е.:

$$Q'_3 = 0,02 (10 \ 765 \ 500 + 2 \ 188 \ 400 + 37 \ 066 \ 800) = 1 \ 000 \ 400 \text{ кДж}$$

Тепловой баланс ХГДСЖ (часовой)

*Приход теплоты*

Поступает теплоты, кДж:

с газом из ДСЖ  $Q_1 = 17 \ 829 \ 700$

за счет растворения аммиака —

$$\text{NH}_{3\text{г}} \rightarrow \text{NH}_{3\text{п}} + 2053 \text{ кДж/кг}$$

$$Q_2 = 216 \cdot 2053 = 443 \ 500$$

за счет растворения  $\text{CO}_2$  в аммонизированном рассоле с образованием  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  —

$$Q_3 = 286 \cdot 1479 = 423 \ 000$$

[1479 — количество теплоты, выделяющейся при растворении 1 кг  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , кДж/кг].

## Расход теплоты

Уходит теплоты, кДж:

с выходящим из холодильника газом —

$$Q_1 = 1530 \cdot 2,22 \cdot 60 + 2030 \cdot 1,14 \cdot 60 + 480 \cdot 2610 = 1\,595\,450$$

(2610 — энтальпия водяного пара при 60 °С кДж/кг),

с флегмой  $Q_2 = 2\,188\,400$

Теплопотери в окружающую среду принимаем 1% от прихода теплоты, т. е.:

$$Q_3 = (17\,829\,700 + 443\,500 + 423\,000) \cdot 0,01 = 186\,950$$

Для охлаждения газа до заданной температуры необходимо отвести:

$$Q_4 = \sum Q_{\text{прих}} - \sum Q_{\text{расх}} = (17\,829\,700 + 443\,500 + 423\,000) - (1\,595\,450 + 2\,188\,400 + 186\,950) = 14\,725\,400 \text{ кДж}$$

Приводим сводные (часовые) тепловые балансы —  
ДСЖ

Приход	кДж	Расход	кДж
со слабой жидкостью . . . . .	10 765 500	со сбросовой жидкостью . . . . .	22 697 400
с флегмой . . . . .	2 188 400	с газом . . . . .	17 829 700
с водяным паром . . . . .	37 066 800	на химические реакции	
		разложение $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	164 400
		разложение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4 673 600
		отгонка $\text{NH}_3$ . . . . .	3 583 000
		теплопотери . . . . .	1 000 400
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	50 020 700	Всего . . . . .	49 948 500

Неувязка в балансе — 0,14%, что вполне допустимо.

## ХГДСЖ

Приход	кДж	Расход	кДж
с газом из ДСЖ . . . . .	17 829 700	с выходящим газом . . . . .	1 595 450
за счет растворения		с флегмой . . . . .	2 188 400
$\text{NH}_3$ . . . . .	443 500	теплопотери . . . . .	186 950
$\text{CO}_2$ . . . . .	423 000	с охлаждающей водой . . . . .	14 725 400
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	18 696 200	Всего . . . . .	18 696 200

## Получение двуокиси углерода и извести (обжиг известняка или мела)

Термически карбонат кальция разлагают чаще всего в смеси его с углем (коксом). За счет теплоты сгорания последнего обеспечиваются необходимые температуры и компенсируется затрата теплоты на диссоциацию карбоната кальция. Обычно процесс ведут в шахтных (пересыпных) печах. Отходящий газ очищают от твердых примесей и направляют на карбонизацию аммонизированного рассола. Выгружаемую из печи известь перерабатывают



в известковое молоко, которое используют для регенерации аммиака из фильтровой жидкости.

Отношение количества разложившегося карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3_{\text{дис}}$ ) к количеству загруженного в печь ( $\text{CaCO}_3_{\text{загр}}$ ) называется степенью обжига (разложения) известняка. Неразложившийся известняк называют недожегом или недопалом.

**Пример VIII.21.** Определить степень обжига известняка, если обожженная известь содержит: 87%  $\text{CaO}$ , 8%  $\text{CaCO}_3$  и 5% примесей.

Расчет ведем на 100 кг извести, содержащей 87 кг  $\text{CaO}$ .

*Решение.* Для образования 87 кг  $\text{CaO}$  требуется  $\text{CaCO}_3$ :

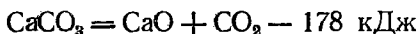
$$(87 \cdot 100)/56 = 155,4 \text{ кг}$$

(56 и 100 — молекулярные массы  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$ , кг).

Следовательно, всего обожгли  $\text{CaCO}_3$ :  $155,4 + 8 = 163,4$  кг

Отсюда степень обжига известняка равна:  $(155,4/163,4) \cdot 100 = 95,1\%$ .

**Пример VIII.22.** Вычислить концентрацию  $\text{CO}_2$  в печном газе, образующемся при обжиге известняка. Расход углерода соответствует теоретическому, а диссоциация карбоната кальция происходит согласно реакции:



При диссоциации  $\text{CaCO}_3$  образуется газ, на 100% состоящий из  $\text{CO}_2$ , а при сгорании углерода в теоретическом количестве воздуха образуется газ, содержащий 21% (об.)  $\text{CO}_2$ .

*Решение.* При обжиге 1 кмоль  $\text{CaCO}_3$ , т. е. 100 кг  $\text{CaCO}_3$ , получится  $22,4 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ . При этом израсходуется теплоты 178 000 кДж. Для получения такого количества теплоты необходимо сжечь углерода (при его теплотворной способности 33 940 кДж/кг):

$$178\,000/33\,940 = 5,25 \text{ кг}$$

При сжигании этого количества углерода образуется

$$(5,25 \cdot 22,4)/12 = 9,8 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$$

и используется для горения  $9,8 \text{ м}^3 \text{ O}_2$ .

Этому количеству кислорода в воздухе соответствует объем азота:

$$(9,8 \cdot 79)/21 = 36,9 \text{ м}^3$$

Таким образом, общее количество газов:  $22,4 + 9,8 + 36,9 = 69,1 \text{ м}^3$ .

Концентрация  $\text{CO}_2$  в газе:

$$(22,4 + 9,8)/69,1 \cdot 100 = 46,6\% \text{ (об.)}$$

**Пример VIII.23.** Вычислить теоретическое содержание  $\text{CO}_2$  в печном газе при расходе в качестве топлива 6,5 кг углерода на

обжиг 100 кг  $\text{CaCO}_3$  и при использовании обогащенного кислородом воздуха, содержащего 28% (об.)  $\text{O}_2$ .

*Решение.* При диссоциации 100 кг  $\text{CaCO}_3$  выделяется 22,4 м<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$ , а за счет горения углерода выделяется:

$$(6,5 \cdot 22,4) / 12 = 12,1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$$

Такой же объем занимает израсходованный кислород. Поэтому количество азота, переходящего в газ из обогащенного кислородом воздуха, составит

$$(12,1 \cdot 72) / 28 = 31,1 \text{ м}^3$$

где 72 и 28 — содержание азота и кислорода в обогащенном воздухе, % (об.).

Таким образом, всего образуется газа:  $22,4 + 12,1 + 31,1 = 65,6 \text{ м}^3$ .

Концентрация  $\text{CO}_2$  в газе:

$$\frac{(22,4 + 12,1)}{65,6} \cdot 100 = 52,5\% \text{ (об.)}$$

**Пример VIII.24.** В цех известковых печей поступает известняк следующего состава: 89,9%  $\text{CaCO}_3$ ; 5,94%  $\text{MgCO}_3$ ; 4,16% кремнеземистых веществ и кокс, содержащий 85,25% С и 14,75% золы.

Расход топлива равен 7,5 кг на 100 кг извести. Температура в зоне реакции 1050 °С. Температура поступающего воздуха и извести 15 °С, выгружаемой извести 50 °С.

Допуская, что: углерод топлива сгорает полностью; в отходящих газах отсутствует окись углерода и карбонаты разлагаются нацело, рассчитать: выход извести; расход воздуха, потребного для горения; до какой температуры может быть подогрет воздух за счет теплоты извести; количество образующихся газов; температуру выходящих из печи газов после охлаждения их известняком и топливом.

Расчет ведем на 100 кг известняка.

*Решение.* Из 100 кг известняка образуется извести с учетом  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , кремнеземистых веществ и золы кокса:

$$89,9 \frac{56}{100} + 5,94 \frac{40,3}{84,3} + 4,16 + 7,5 \cdot 0,1475 = 58,4 \text{ кг}$$

Рассчитываем расход воздуха для горения топлива. С топливом поступает  $7,5 \cdot 0,8525$  кг углерода, для сжигания которого необходимо воздуха

$$\frac{7,5 \cdot 0,8525 \cdot 32 \cdot 100}{12 \cdot 23,1} = 73,7 \text{ кг}$$

где 23,1 — содержание  $\text{O}_2$  в воздухе, % (масс.).

Температура воздуха после подогрева его за счет теплоты извести определится из уравнения теплового баланса охлаждения извести и нагревания воздуха:

$$G_{\text{изв}} C_{\text{изв}} (t_{\text{н}} - t_{\text{к}}) = G_{\text{возд}} C_{\text{возд}} (t'_{\text{к}} - t'_{\text{н}})$$

Все величины этого уравнения известны из условия примера, за исключением конечной температуры воздуха  $t'_k$ , которую необходимо определить.

Принимая теплоемкость извести  $0,8$  кДж/(кг·К), а теплоемкость воздуха  $1,0$  кДж/(кг·К), получим:

$$58,4 \cdot 0,8 (1050 - 50) = 73,7 \cdot 1,0 (t'_k - 15)$$

Отсюда находим температуру, до которой нагреется воздух:  $t'_k = 640^\circ\text{C}$ .

Масса образующихся газов равна сумме количеств: воздуха, двуокиси углерода, получаемой при сгорании топлива, и двуокиси углерода, получаемой из  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ :

$$73,7 + 7,5 \cdot 0,8525 + 89,9 \frac{44}{100} + 5,94 \frac{44}{84,3} = 122,7 \text{ кг}$$

Температуру отходящих газов определим из уравнения теплового баланса нагревания известняка и топлива и охлаждения газа:

$$G_{\text{изв}} C_{\text{изв}} (t_k - t_n) + G_{\text{топ}} C_{\text{топ}} (t_k - t_n) = G_r C_r (t'_n - t'_k)$$

Принимая теплоемкость известняка  $0,92$ , а среднюю теплоемкость газов  $0,96$  и угля  $0,84$  кДж/(кг·К) и подставляя их значения в уравнение теплового баланса, получим:

$$\begin{aligned} 100 \cdot 0,92 (1050 - 15) + 7,5 \cdot 0,84 (1050 - 15) &= \\ &= 122,7 \cdot 0,96 (1050 - t'_k) \\ 24\,350 &= 28,3 (1050 - t'_k) \end{aligned}$$

Находим температуру газов, уходящих из печи:  $t'_k = 179^\circ\text{C}$ .

**Пример VIII.25.** Определить состав и количество газов, выделяющихся из шахтной известково-обжигательной печи.

Рабочий состав топлива, %:

Состав известняка, %:

СР . . . . .	80,1	$\text{CaCO}_3$ . . . . .	93,5
НР . . . . .	1,6	$\text{MgCO}_3$ . . . . .	0,5
SR . . . . .	1,7	$\text{Me}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ . . . . .	3,0
NR . . . . .	1,0	$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	3,0
OR . . . . .	0,9		
AR . . . . .	9,2		
WR . . . . .	5,5		
<hr/>		<hr/>	
Всего . . . . .	100	Всего . . . . .	100

Температура наружного воздуха, известняка и топлива  $15^\circ\text{C}$ .

*Решение.*

Низшую теплотворную способность 1 кг топлива рассчитываем по формуле:

$$\begin{aligned} Q_p^H &= 339C^P + 1260H^P + 109(S^P - O^P) - 25,1(9H^P + W^P) = \\ &= 339 \cdot 80,1 + 1260 \cdot 1,6 + 109(1,7 - 0,9) - 25,1(9 \cdot 1,6 + 5,5) = \\ &= 28\,780 \text{ кДж/кг} \end{aligned}$$

Теоретический расход воздуха на полное сгорание 1 кг топлива составит:

$$V' = 0,089C^p + 0,268H^p + 0,033(S^p - O^p) = \\ = 0,089 \cdot 80,1 + 0,268 \cdot 1,6 + 0,033(1,7 - 0,9) = 7,59 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Принимаем коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,02$ .

Практическое количество воздуха

$$V'' = 1,02 \cdot 7,59 = 7,74 \text{ м}^3/\text{кг} \text{ или } 774 \cdot 1,293 = 10 \text{ кг/кг}$$

(1,293 — плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>).

Теплопотери из-за неполного химического сгорания принимаем равными 2% от теплоты, внесенной топливом в шахту печи:

$$28780 \cdot 0,02 = 580 \text{ кДж/кг}$$

Количество углерода, сгорающего до CO:

$$580/10280 = 0,056 \text{ кг}$$

(10280 — теплота сгорания углерода до CO, кДж/кг).

Теплопотери из-за неполного механического сгорания топлива принимаем равными 3%:

$$28780 \cdot 0,03 = 860 \text{ кДж/кг}$$

Количество несгоревшего углерода:

$$860/33940 = 0,0255 \text{ кг}$$

(33940 — теплота сгорания углерода до CO<sub>2</sub>, кДж/кг).

В горении принимает участие следующее количество углерода топлива:

$$0,801 - 0,0255 = 0,7755 \text{ кг}$$

При этом образуется

$$\text{CO} \quad 0,056 \frac{28}{12} = 0,131 \text{ кг или } 0,131 \frac{22,4}{28} = 0,105 \text{ м}^3$$

[28 и 12 — молекулярные массы CO и C];

$$\text{CO}_2 \quad (0,7755 - 0,056) \frac{44}{12} = 2,638 \text{ кг или } \frac{2,638 \cdot 22,4}{44} = 1,34 \text{ м}^3$$

При сгорании водорода топлива образуется H<sub>2</sub>O:

$$0,016 \frac{18}{2} = 0,144 \text{ кг}$$

Суммарное содержание водяных паров в продуктах сгорания (с учетом испарения влаги топлива) составит:

$$0,144 + 0,055 = 0,199 \text{ кг или } (0,199 \cdot 22,4)/18 = 0,246 \text{ м}^3$$

При сгорании серы топлива образуется SO<sub>2</sub>:

$$0,017 \frac{64}{32} = 0,034 \text{ кг или } \frac{0,034 \cdot 22,4}{64} = 0,012 \text{ м}^3$$

Количество азота, вносимое в продукты сгорания с воздухом

$$10 \cdot 0,77 = 7,7 \text{ кг}$$

где 0,77 — содержание азота в воздухе, масс. доли.

Суммарное содержание азота в продуктах сгорания (с учетом азота из топлива) составит:

$$7,7 + 0,01 = 7,71 \text{ кг или } (7,71 \cdot 22,4)/28 = 6,17 \text{ м}^3$$

Вместе с воздухом в печь поступает кислорода:  $10 - 7,7 = 2,3 \text{ кг}$

Количество кислорода, затраченного на горение, кг:

$$0,056 \text{ кг С до CO} \quad 0,056 \frac{16}{12} = 0,075$$

$$(0,7755 - 0,056) \text{ кг С до CO}_2 \quad (0,7755 - 0,056) \frac{32}{12} = 1,92$$

$$0,016 \text{ кг H}_2 \text{ до H}_2\text{O} \quad 0,016 \frac{16}{2} = 0,128$$

$$0,017 \text{ кг S до SO}_2 \quad 0,017 \frac{32}{32} = 0,017$$

Суммарное количество кислорода, затраченное на горение 1 кг топлива, равно:

$$0,075 + 1,92 + 0,128 + 0,017 = 2,14 \text{ кг}$$

Количество избыточного кислорода в продуктах сгорания топлива:

$$2,3 - 2,14 = 0,16 \text{ кг или } 0,16 \frac{22,4}{32} = 0,122 \text{ м}^3$$

Ниже приведены состав и количество продуктов сгорания 1 кг топлива:

Компоненты	кг	м <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub> . . . . .	2,638	1,34
CO . . . . .	0,131	0,105
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,199	0,246
SO <sub>2</sub> . . . . .	0,034	0,012
N <sub>2</sub> . . . . .	7,71	6,17
O <sub>2</sub> . . . . .	0,16	0,122
Всего . . . . .	10,872	7,995

Количество недопала при обжиге известняка принимаем равным 5%; на 1 кг известняка это составит:

$$0,935 \cdot 0,05 = 0,047 \text{ кг}$$

При обжиге 1 кг известняка выделится CO<sub>2</sub>, кг:

$$\text{из CaCO}_3 \quad (0,935 - 0,047) \frac{44}{100} = 0,391$$

$$\text{из MgCO}_3 \quad 0,005 \frac{44}{84,33} = 0,003$$

[44, 100 и 84,33 — молекулярные массы CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub>].

При обжиге 1 кг известняка выделится 0,03 кг H<sub>2</sub>O.

Всего выделится CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при обжиге 1 кг известняка:

$$0,391 + 0,003 + 0,03 = 0,424 \text{ кг}$$

Расход известняка на 1 кг извести составит:

$$1/(1 - 0,424) = 1,735 \text{ кг}$$

Обозначим расход топлива на 1 кг продукта  $x$  кг. Объемы газов, выделяющихся в процессе обжига известняка, м<sup>3</sup>:

CO <sub>2</sub> от сгорания топлива . . . . .	1,34x
CO <sub>2</sub> от разложения известняка $\frac{1,735 (0,391 + 0,003) \cdot 22,4}{44} =$	0,348
CO . . . . .	0,105x
H <sub>2</sub> O от сгорания топлива . . . . .	0,246x
H <sub>2</sub> O из известняка . . . . .	$1,735 \frac{0,03 \cdot 22,4}{18} = 0,064$
SO <sub>2</sub> . . . . .	0,012x
N <sub>2</sub> . . . . .	6,17x
O <sub>2</sub> . . . . .	0,122x

Состав и количество отходящих газов на 1 кг извести м<sup>3</sup>:

CO <sub>2</sub> . . . . .	1,34x + 0,348
CO . . . . .	0,105x
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,246x + 0,064
SO <sub>2</sub> . . . . .	0,012x
N <sub>2</sub> . . . . .	6,17x
O <sub>2</sub> . . . . .	0,122x

---

Всего . . . . .  $7,995x + 0,412$

Для определения расхода топлива на 1 кг извести составляем тепловой баланс обжига.

Приход теплоты

Теплота поступает, кДж:

с топливом

в форме потенциальной энергии его 28 780x

собственная теплота топлива  $x \cdot 0,84 \cdot 15 = 12,6x$

[0,84 — теплоемкость топлива, кДж/(кг·К)];

с воздухом  $7,74 \cdot 1,26 \cdot 15x = 146,3x$

[1,26 — теплоемкость воздуха, кДж/(м<sup>3</sup>·К)];

с известняком  $1,735 \cdot 15 \cdot 0,88 = 22,9$

[0,88 — теплоемкость известняка, кДж/(кг·К)].

Всего приходит теплоты:

$$Q_{\text{прих}} = 28\,780x + 12,6x + 146,3x + 22,9 = 28\,938,9x + 22,9$$

Расход теплоты

Уходит теплоты, кДж:

за счет механической неполноты сгорания топлива 860x

[860 — потери теплоты от механической неполноты сгорания топлива, кДж/кг];

за счет химической неполноты сгорания топлива 580х  
[580 — потери теплоты от химической неполноты сгорания топ-  
лива, кДж/кг];

из-за испарения влаги известняка  $0,03 \cdot 1,735 \cdot 2670 = 138,6$   
[2670 — энтальпия пара, кДж/кг; 1,735 — расход известняка  
на 1 кг извести, кг];

за счет разложения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  —

$$[(0,935 - 0,047) 1780 + 0,005 \cdot 1320] \cdot 1,735 = 2750$$

[1780 и 1320 — теплоты разложения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ , кДж/кг];  
с отходящими газами, нагретыми до  $300^\circ\text{C}$  —

$$(V_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + V_{\text{N}_2} C_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{SO}_2} C_{\text{SO}_2} + V_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}) \times \\ \times 300 = (1,34x + 0,348) \cdot 1,88 \cdot 300 + 0,105x \cdot 1,31 \cdot 300 + \\ + 6,17x \cdot 1,31 \cdot 300 + (0,246x + 0,064) \cdot 1,54 \cdot 300 + \\ + 0,012x \cdot 1,88 \cdot 300 + 0,122x \cdot 1,35 \cdot 300 = 3387x + 226,5$$

с выгружаемой из печи известью, нагретой до  $90^\circ\text{C}$  (из-  
весть, зола, несгоревшее топливо) —

$$G_{\text{изв}} C_{\text{изв}} t + (G_{\text{зол}} + G_{\text{топл}}) x c t = \\ = 1 \cdot 0,8 \cdot 90 + (0,092 + 0,0255) x \cdot 0,84 \cdot 90 = 72 + 8,9x$$

Теплопотери принимаем равными 6% от теплоты, внесенной  
с топливом:  $0,06 \cdot 28780x = 1730x$ .

Всего расход теплоты:  $Q_{\text{расч}} = 6566x + 3187$ .

Приравняв приход теплоты расходу ее, находим

$$28\,938,9x + 22,9 = 6566x + 3187$$

и определяем:

$$x = 3164 / 22\,372,9 = 0,142 \text{ кг}$$

Расход воздуха:

$$7,74x = 1,1 \text{ м}^3 \text{ или } 1,1 \cdot 1,293 = 1,42 \text{ кг}$$

где 1,293 — плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>.

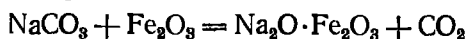
Состав и количество газов

Отходящие газы:		м <sup>3</sup>	% (об.)
CO <sub>2</sub>	$1,34x + 0,348 = 1,34 \cdot 0,142 + 0,348 = 0,538$	0,538	34,8
CO	$0,105x = 0,105 \cdot 0,142 = 0,015$	0,015	0,97
H <sub>2</sub> O	$0,246x + 0,064 = 0,246 \cdot 0,142 + 0,064 = 0,1$	0,1	6,5
SO <sub>2</sub>	$0,012x = 0,012 \cdot 0,142 = 0,002$	0,002	0,13
N <sub>2</sub>	$6,17x = 6,17 \cdot 0,142 = 0,876$	0,876	56,5
O <sub>2</sub>	$0,122x = 0,122 \cdot 0,142 = 0,017$	0,017	1,1
Всего		1,548	100
Сухой газ:		м <sup>3</sup>	% (об.)
CO <sub>2</sub>		0,538	37,2
CO		0,015	1,04
SO <sub>2</sub>		0,002	0,14
N <sub>2</sub>		0,876	60,45
O <sub>2</sub>		0,017	1,17
Всего		1,448	100

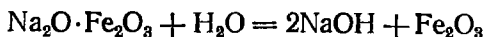
## § 2. КАУСТИЧЕСКАЯ СОДА

### Ферритный способ производства (схема 2)

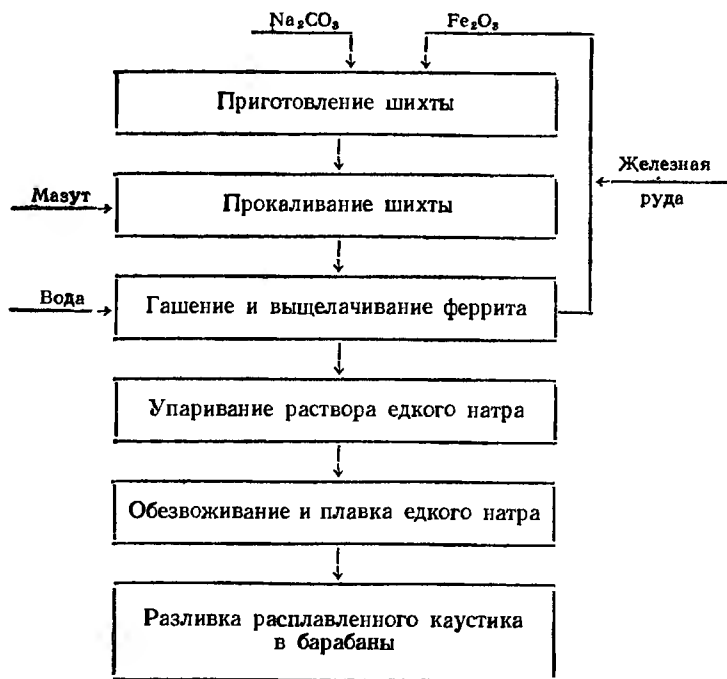
Ферритный способ получения каустической соды основан на сплавлении кальцинированной соды и окиси железа с получением феррита натрия:



При разложении феррита натрия водой образуется раствор едкого натра:



Раствор упаривают и получают твердый едкий натр — каустическую соду, а окись железа возвращается в производственный



С х е м а 2. Принципиальная схема производства каустической соды ферритным способом.

цикл. По стехиометрическому расчету на 1000 кг 92%-ного каустика расходуется 1283 кг 95%-ной кальцинированной соды; однако из-за потерь в производстве расход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  колеблется в пределах 1350—1400 кг.

Производственный процесс состоит из следующих стадий: приготовление шихты — смеси кальцинированной соды и окиси железа;



получение феррита прокаливанием смеси;  
 гашение и выщелачивание феррита;  
 упаривание раствора едкого натра и кристаллизация солей;  
 фильтрация упаренного шелока;  
 репульпация и центрифугирование отделенного осадка солей;  
 дальнейшее упаривание шелока;  
 окончательное упаривание и плавка каустической соды;  
 осветление и слив расплавленного едкого натра.

**Пример VIII.26.** Рассчитать степень каустификации кальцинированной соды, если в феррите содержится: 20,8% NaOH и 3,1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

*Решение.* Степень каустификации  $K$  рассчитываем по формуле

$$K = \frac{1,325C_{\text{NaOH}}}{1,325C_{\text{NaOH}} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \cdot 100\%$$

где  $C_{\text{NaOH}}$  и  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  — содержание в феррите NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, %;

1,325 = 53/40 — отношение грамм-эквивалентов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH.

Находим:

$$K = \frac{1,325 \cdot 20,8}{1,325 \cdot 20,8 + 3,1} \cdot 100 = 89,8\%$$

**Пример VIII.27.** Определить количество содовой пыли (в %), уносимой отходящими топочными газами из ферритной печи, если в печь загружают смесь, содержащую 26,9% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 13,3% H<sub>2</sub>O, а из печи выходит феррит, в котором содержится 20,8% NaOH и 2,9% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

*Решение.*

Количество уносимой из ферритной печи содовой пыли определяем по формуле

$$y = 100 \left[ 1 - \frac{(1,325C_{\text{NaOH}} - C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})(100 - C'_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - C_{\text{H}_2\text{O}})}{C'_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(100 - 0,775C_{\text{NaOH}} - C_{\text{Na}_2\text{CO}_3})} \right]$$

где  $y$  — унос соды из ферритной печи, %;  
 $C_{\text{NaOH}}$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  и  $C'_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  — содержания NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в феррите и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в смеси, поступающей в печь, %;

$C_{\text{H}_2\text{O}}$  — содержание влаги в смеси, %;  
 1,325 и 0,775 — отношение грамм-эквивалентов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH и Na<sub>2</sub>O и NaOH.

Определяем:

$$y = 100 \left[ 1 - \frac{(1,325 \cdot 20,8 + 2,9)(100 - 26,9 - 13,3)}{26,9(100 - 0,775 \cdot 20,8 - 2,9)} \right] = 16,2\%$$

**Пример VIII.28.** Определить массу осадка солей, образующихся при выпарке щелочи и возвращаемых в ферритную печь, если состав суспензии до фильтрации (в г/дм<sup>3</sup>): Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 94,7%;

NaOH — 644,7%; состав маточного раствора после фильтрации (в г/дм<sup>3</sup>): Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 18,6; NaOH — 666,0. Осадок содержит: 50,2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 4,4% NaOH.

*Решение.*

В твердую фазу выделится Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (в кг/т 92%-ной каустической соды):

$$920 \left( \frac{94,7}{644,7} - \frac{18,6}{666,0} \right) = 109,5$$

Общая масса осадка:  $(109,5 \cdot 100) / 50,2 = 218,1$  кг.

**Пример VIII.29.** В смеситель загружают на 1000 кг продукта: 95%-ную кальцинированную соду (A);

промытую окись железа (E), содержащую, в % —

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . 71,3 (u); NaOH . . . 0,77 (k); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . . . 0,89 (p)

содовую пыль (y);

осадок солей выпарки (B), содержащий, в % —

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . . . 50,2 (h); NaOH . . . 4,4 (s)

В ферритную печь загружают смесь C следующего состава, в %:

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . . . 26,9 (a); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . 55,6 (b); H<sub>2</sub>O . . . 13,3 (o)

Из ферритной печи выгружают плав Φ, содержащий, в %:

NaOH . . . 20,8 (c); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . . . 2,9 (d); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . 73,2 (m)

Принимая, что: A = 1350 кг; B = 218,1 кг; y = 16,2%, определить количество образовавшегося феррита и количество материалов, поступивших в смеситель.

*Решение.*

Для определения расхода смеси на 1000 кг феррита составим уравнение материального баланса ферритной печи по Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$aC = (1,325c + 2,9) \Phi + \frac{y}{100} aC$$

где C — расход смеси, кг;

Φ — количество образовавшегося феррита, кг.

Находим состав смеси:

$$26,9C = (1,325 \cdot 20,8 + 2,9) \Phi + \frac{16,2}{100} \cdot 26,9C; \quad C = 1,35\Phi$$

Уравнение материального баланса смесителя по Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$uE = m\Phi$$

$$71,3E = 73,2 \frac{C}{1,35}; \quad E = 0,76C$$

Уравнение материального баланса смесителя по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$\frac{aC}{100} = 0,95A + \frac{y}{100} \frac{aC}{100} + \frac{(h + 1,325s)B}{100} + \frac{(p + 1,325k)E}{100}$$

$$\frac{26,9}{100} C = 0,95 \cdot 1350 + \frac{16,2}{100} \cdot \frac{26,9}{100} C + \frac{50,2 + 1,325 \cdot 4,4}{100} \cdot 218,1 +$$

$$+ \frac{0,89 + 1,325 \cdot 0,77}{100} \cdot 0,76C$$

$$C = 6630 \text{ кг}; \quad \Phi = 4910 \text{ кг}$$

**Пример VIII.30.** Составить материальный баланс ферритной печи, если в печь поступает 7413 кг/ч шихты, содержащей 26,9%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 55,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 13,3%  $\text{H}_2\text{O}$  и 4,2% примесей. Выгружаемый феррит содержит 18,8%  $\text{NaOH}$ ; 3,1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 73,2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Пыль, уносимая топочными газами, содержит 88,6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 11,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Общий унос соды с пылью составляет 24,4%.

*Решение.*

В печь поступает, кг:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	...	7413 · 0,269 = 1994,1	$\text{H}_2\text{O}$	...	7413 · 0,133 = 985,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	...	7413 · 0,556 = 4121,7	Примеси	...	7413 · 0,042 = 311,3

С дымовыми газами уносится, кг:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \dots \dots \dots 1994,1 \cdot 0,244 = 486,6$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \dots \dots \dots (486,6 \cdot 0,114) / 0,886 = 62,4$$

Содержание щелочи в феррите (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):

$$1994,1 - 486,6 = 1507,5 \text{ кг.}$$

В реакцию с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вступило при степени каустификации, равной

$$\frac{1,325 \cdot 18,8}{1,325 \cdot 18,8 + 3,1} \cdot 100 = 88,9\%$$

следующее количество соды:

$$1507,5 \cdot 0,889 = 1340,2 \text{ кг}$$

Израсходовано  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на образование феррита

$$(1340,2 \cdot 160) / 106 = 2019,1 \text{ кг}$$

где 160 — молекулярная масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В результате реакции



образовалось продуктов (по израсходованной соде), кг:

$$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \dots \dots \dots (1340,2 \cdot 221,7) / 106 = 2803$$

$$\text{CO}_2 \quad \dots \dots \dots (1340,2 \cdot 44) / 106 = 556,3$$

[221,7, 106 и 44 — молекулярные массы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$ ].

Осталось в смеси непрореагировавших веществ, кг:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \dots \dots \dots 1507,5 - 1340,2 = 167,3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 & \dots \dots \dots 4121,7 - (2019,1 + 62,4) = 2040,2 \end{aligned}$$

Составляем часовой материальный баланс ферритной печи:

Приход	кг	Расход	кг
шихта		феррит натрия	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1994,1	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2803
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4121,7	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2040,2
$\text{H}_2\text{O}$	985,9	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	167,3
примеси	311,3	примеси	311,3
		<b>Всего</b>	<b>5321,8</b>
		унесено топочными газами	
		$\text{CO}_2$	556,3
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	486,6
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	62,4
		$\text{H}_2\text{O}$	985,9
		<b>Всего</b>	<b>2091,2</b>
<b>Итого</b>		<b>Итого</b>	<b>7413</b>

**Пример VIII.31.** Подсчитать расход мазута, подаваемого в форсунку ферритной печи, если, по данным теплового баланса, необходимо обеспечить приход теплоты в печь 20 950 000 кДж/ч. Температура мазута 90 °С. Для распыления мазута используются пар с давлением 1013 кПа и  $t = 300$  °С. Количество пара составляет 60% от массы мазута.

Сжигают мазут с помощью воздуха. Расход воздуха 11 м<sup>3</sup>/кг; температура воздуха 20 °С.

*Решение.*

Обозначим количество мазута  $x$  кг/ч.

Приход теплоты

В печь поступает, кДж/ч:

с нагретым до 90 °С мазутом  $x \cdot 1,96 \cdot 90 = 176,4x$

1,96 — теплоемкость мазута, кДж/(кг · К);

с паром, подаваемым на распыление мазута

$$x \cdot 0,6 \cdot 3059 = 1835x$$

[3059 — энтальпия перегретого водяного пара с давлением 1013 кПа и температурой 300 °С, кДж/кг];

с воздухом  $x \cdot 11 \cdot 1,29 = 14,19x$

1,29 — теплоемкость воздуха при 20 °С, кДж/(м<sup>3</sup> · К) I;

за счет сгорания мазута 38 500х

[38 500 — теплотворная способность 1 кг мазута, кДж/кг].

Общее количество теплоты, поступающей в печь, составит:

$$Q_{\text{прих}} = 176,4x + 1835x + 14,19x + 38\,500x = 40\,525,6x.$$

Расход мазута с учетом 10%-ных теплопотерь составит:

$$x = 20\,950\,000 / (0,9 \cdot 40\,525,6) = 574 \text{ кг}$$

**Пример VIII.32.** Подсчитать состав гашеного феррита (в расчете на сухое вещество) и расход воды при условии, что в реакцию вступит 50%  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и гашение производят водой.

На гашение поступает спек, содержащий, кг:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 167,3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2040,2;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2803 и примеси — 311,3.

*Решение.*

В реакцию вступает феррита:  $2803/2 = 1401,5$  кг.

Образуются продуктов гашения, кг:

$$\text{NaOH} \dots \dots \frac{1401,5 \cdot 2 \cdot 40}{221,7} = 505,7;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \dots \frac{1401,5 \cdot 177,7}{221,7} = 1123,4$$

[40; 177,7 и 221,7 — молекулярные массы  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и феррита].

Таким образом, сухой гашеный продукт содержит, кг:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	167,3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1401,5
$\text{NaOH}$ . . . . .	505,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1123,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	2040,2
примеси . . . . .	311,3

---

Всего . . . . . 5549,4

Расход воды на гашение:

$$\frac{1401,5 \cdot 18 \cdot 2}{221,7} = 227,6 \text{ кг}$$

**Пример VIII.33.** Определить количество и состав промывной окиси железа, возвращаемой в ферритную печь, если из нее выходит спек, содержащий, в кг:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2803,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2040.

После операций гашения и выщелачивания весь феррит разлагается с образованием  $\text{NaOH}$  и активной окиси железа. Промытая окись железа содержит 71,3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,77%  $\text{NaOH}$ ; 0,89%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 5,46% примесей.

*Решение.*

Количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образовавшееся в процессе обработки спека

$$(2803 \cdot 178)/221,7 = 2246 \text{ кг}$$

где 178 и 221,7 — молекулярные массы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В гидратированной окиси железа содержится  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$(2246 \cdot 160)/178 = 2019 \text{ кг}$$

где 160 — молекулярная масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Всего окиси железа в промывном остатке после гашения:  $2040 + 2019 = 4059$  кг.

Масса промытой окиси составит:  $(4059 \cdot 100)/71,3 = 5692,4$  кг.  
 Состав промытой окиси железа, возвращаемой в ферритную печь, кг:

NaOH . . . . .	$(0,77 \cdot 5692,4)/100 =$	43,8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	$(0,89 \cdot 5692,4)/100 =$	50,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .		2040
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O . . . . .		2246
примеси . . . . .	$(5693,4 \cdot 5,46)/100 =$	311,3
H <sub>2</sub> O (по разности) . . . . .		1000,6
<hr/>		
Всего . . . . .		5692,4

**Пример VIII.34.** Рассчитать количество воды, удаляемой из раствора NaOH при двухступенчатой его упарке, и расход пара по корпусам. Производительность установки 2 т/ч NaOH. Концентрация растворов: перед выпаркой 28,4%; после выпарки в первом корпусе 33,1%; после выпарки во втором корпусе 43,5%.

Давление греющего пара 911,7 кПа. Давление сокового пара в выпарных аппаратах (в кПа): в первом корпусе — 173,3, во втором корпусе — 13,3. Температура исходного раствора 100 °С. Температура сокового пара снижается на 1,5 °С при передаче его для обогрева выпарного аппарата следующей ступени выпарки. Теплотерями можно пренебречь

*Решение.*

Количество воды, удаляемой в процессе выпарки, рассчитываем по формуле

$$G_{\text{вод}} = \frac{100q}{C_{\text{н}}C_{\text{к}}} (C_{\text{к}} - C_{\text{н}})$$

где  $q$  — производительность установки в пересчете на 100%-ный NaOH, кг/ч;

$C_{\text{н}}$  и  $C_{\text{к}}$  — начальная и конечная концентрации растворов NaOH, %.

Выпарится воды, кг:

$$\text{в первом корпусе } G_{\text{вод}}^{\text{I}} = \frac{100 \cdot 2000}{28,4 \cdot 33,1} (33,1 - 28,4) = 1000$$

$$\text{во втором корпусе } G_{\text{вод}}^{\text{II}} = \frac{100 \cdot 2000}{33,1 \cdot 43,5} (43,5 - 33,1) = 1445$$

Расход пара для обогрева корпуса выпарной установки рассчитываем по формуле:

$$G = \frac{100q}{i_{\text{г}} - i_{\text{п}}} \frac{C_{\text{к}}(i_{\text{с}} - h_{\text{п}}) - C_{\text{н}}(i_{\text{с}} - h_{\text{к}})}{C_{\text{н}}C_{\text{к}}}$$

( $i_{\text{г}}$ ,  $i_{\text{с}}$ ,  $i_{\text{п}}$ ,  $h_{\text{п}}$  и  $h_{\text{к}}$  — энтальпии греющего и сокового пара, конденсата, начального и конечного растворов, кДж/кг).

Необходимые для вычислений значения приведены на рис. VIII.6 и ниже

	I	II
давление в выпарных аппаратах, кПа	173,3	13,3
концентрация NaOH		
в начальном растворе, %	28,4	33,1
после выпарки, %	33,1	43,5
температуры, °C		
кипения щелока	139	84
сокового пара	139	84
греющего пара	174,5	137,5
энтальпии, кДж/кг		
греющего пара	2780	2760
конденсата $i_{II}$	735	480
сокового пара $i_c$	2760	2660
начального раствора $h_H$	375	540
конечного раствора $h_K$	540	420

Расход пара на первой и на второй ступенях выпарки, кг/ч:

$$G^I = \frac{100-2000}{2780-735} \cdot \frac{33,1(2760-375) - 28,4(2760-540)}{28,4 \cdot 33,1} = 1653$$

$$G^{II} = \frac{100-2000}{2760-480} \cdot \frac{43,5(2660-540) - 33,1(2660-420)}{33,1 \cdot 43,5} = 1101$$

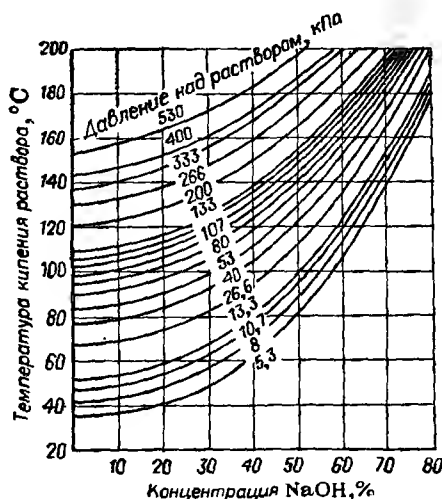


Рис. VIII.6. Зависимость температуры кипения растворов от концентрации NaOH при различных давлениях.

**Пример VIII.35.** Определить количество теплоты, затрачиваемой в первом котле подогревательной батареи на испарение воды в расчете на 1000 кг 92%-ной каустической соды, если в котел поступает щелок, содержащий 52%-ную NaOH, а выходит 55,1%-ный щелок.

*Решение.*

Количество поступающего раствора:  $(1000 \cdot 0,92)/0,52 = 1770$  кг.

Температура кипения 52%-ного раствора NaOH под атмосферным давлением согласно рис. VIII. 6 150 °C, а энтальпия 732,3 кДж/кг.

Общая энтальпия раствора:  $1770 \cdot 732,3 = 1\,296\,170$  кДж.

Количество конечного раствора:  $(1000 \cdot 0,92)/0,551 = 1670$  кг.

Температура кипения 55,1%-ного раствора 153,2 °C, а энтальпия 778,5 кДж/кг.

Общая энтальпия раствора:  $1670 \cdot 778,5 = 1\,300\,100$  кДж

Количество испарившейся воды:  $1770 - 1670 = 100$  кг.

Затраты теплоты на испарение:  $100 \cdot 2790 = 279\,000$  кДж  
[2790 — энтальпия водяного пара при 101,3 кПа и 153,2 °С, кДж/кг].

Количество теплоты, пошедшее на дегидратацию:  
 $1\,300\,100 - 1\,296\,170 = 3\,930$  кДж.

Таким образом, количество полезной теплоты, затрачиваемой в первом котле, равно:

$$3\,930 + 279\,000 = 282\,930 \text{ кДж}$$

На основании практических данных можно принять, что полезные затраты теплоты составляют 40% от общих затрат теплоты; иными словами, общие затраты составят:

$$(282\,930 \cdot 100) / 40 = 707\,320 \text{ кДж}$$

### Известковый способ производства (схема 3)

При производстве едкого натра известковым способом содовый раствор, получаемый обычно декарбонизацией суспензии бикарбоната натрия, обрабатывают известью или известковым молоком.

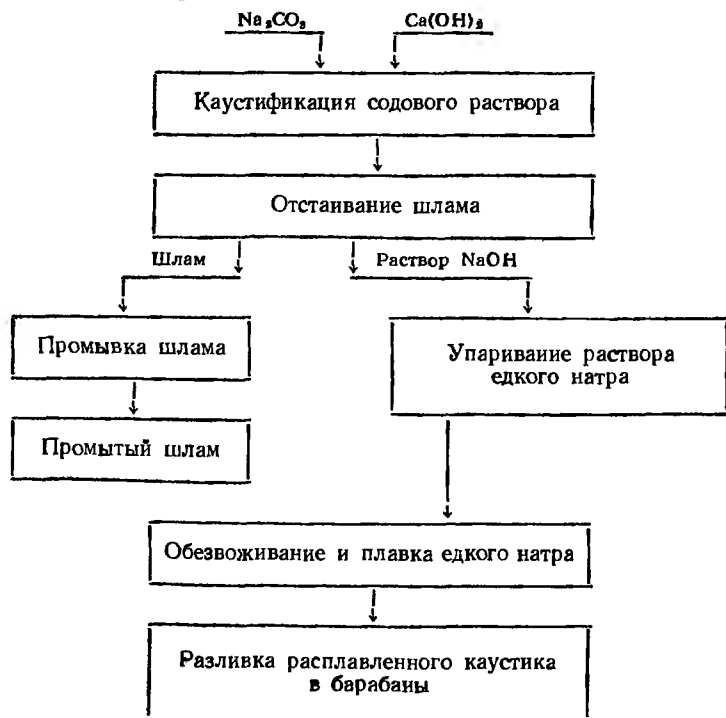
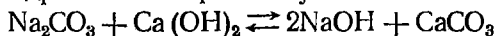


Схема 3. Принципиальная схема производства каустической соды известковым способом.



При взаимодействии карбоната натрия с гидроксидом кальция образуются гидроксид натрия и углекислый кальций:



Этот процесс обратим. Условия равновесия определяются соотношением между растворимостями гидроксида и карбоната кальция. Степень каустификации возрастает с уменьшением концентрации соды в исходном растворе и с понижением температуры. Однако на практике процесс проводят при 80—100 °С для увеличения скорости взаимодействия реагентов и получения крупнокристаллического осадка карбоната кальция. Обычно применяют 10—15%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом достигают превращения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{NaOH}$  на 90—95% и получают щелок, содержащий 100—120 г/дм<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$ . Приводим основные стадии способа: приготовление содового раствора из жидкости декарбонатора, промывных вод и раствора солей выпарки; обработка содового раствора известью в гасителе-каустификаторе с последующим перемешиванием суспензии в каустификаторах;

отделение шлама;

обработка полученным шламом части жидкости декарбонатора;

промывка шлама;

упарка раствора  $\text{NaOH}$  в вакуум-выпарных аппаратах;

фильтрация упаренного щелока;

упарка щелока до концентрации ~610 г/дм<sup>3</sup>;

дальнейшая упарка щелока;

окончательная упарка и плавка каустической соды;

осветление и слив (разлив в барабаны) расплавленного едкого иатра.

**Пример VIII.36.** Составить материальный баланс гасителя-каустификатора, если в него подается содовый раствор, содержащий 60 н. д.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 20 н. д.  $\text{NaOH}$ , и известь, содержащая 85% активной окиси кальция. (Для упрощения расчета принять, что в состав 1000 кг извести входит только 850 кг  $\text{CaO}$  и 150 кг  $\text{CaCO}_3$ ). На 1000 кг 92%-ной каустической соды расходуется 1000 кг извести. Избыток против теоретического количества 5%. Плотность содового раствора 1150 кг/м<sup>3</sup>. Степень каустификации раствора в гасителе-каустификаторе 75%. С отбросами теряется 60 кг 85%-ной извести, 101 кг  $\text{CaCO}_3$  и 6 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Влажность отбросов 20%. При промывке отбросов получается 312,1 кг раствора с общей щелочностью (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 4,8%.

*Решение*

Расход извести  $A$  (в кг/м<sup>3</sup>) на каустификацию 1 м<sup>3</sup> содового раствора подсчитываем по формуле

$$A = \frac{1,4 \left( C_1 \frac{K}{100} - C_2 \right) (100 + L)}{C_{\text{изв}}}$$

где  $C_1$  — общая щелочность содового раствора в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , н. д.;

$C_2$  — содержание  $\text{NaOH}$  в содовом растворе, н. д.;

$K$  — теоретическая степень каустификации, %;

$L$  — избыток  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ , %;

$C_{\text{изв}}$  — содержание  $\text{CaO}$  в извести, %.

Для нахождения теоретической степени каустификации  $K$  определим процентное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в содовом растворе:

$$\frac{60 \cdot 2,65}{1150} \cdot 100 = 13,85\%$$

где 2,65 — коэффициент пересчета концентрации раствора из н. д. в  $\text{г/дм}^3$  или в  $\text{кг/м}^3$ ;  
1150 — плотность раствора,  $\text{кг/м}^3$ .

По рис. VIII.7 находим, что теоретическая степень каустификации раствора такой концентрации равна 93%.

Отсюда:

$$A = \frac{1,4 \left( 80 \frac{93}{100} - 20 \right) (100 + 5)}{85} = 94,1 \text{ кг/м}^3$$

Расход содового раствора на 1000 кг каустической соды составит:

$$1000/94,1 = 10,6 \text{ м}^3/\text{т} \text{ или } 10,6 \cdot 1,15 = 12,2 \text{ т}$$

Раствор содержит, кг:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \dots\dots\dots 10,6 \cdot 60 \cdot 2,65 = 1685$$

$$\text{NaOH} \dots\dots\dots 10,6 \cdot 20 \cdot 2,0 = 424$$

$$\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 12200 - 1685 - 424 = 10091$$

(2,65 и 2,0 — коэффициенты для пересчета концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  из н. д. в  $\text{г/дм}^3$  или в  $\text{кг/м}^3$ ).

Общее содержание щелочи в содовом растворе

$$1685 + 424 \frac{106}{2 \cdot 40} = 2247 \text{ кг}$$

где 106 и 40 — молекулярные массы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ .

Расход воды на гашение  $\text{CaO}$ :  $850 (18/56) = 273 \text{ кг}$ .

При этом образуется  $\text{Ca(OH)}_2$ :  $850 (74/56) = 1123 \text{ кг}$

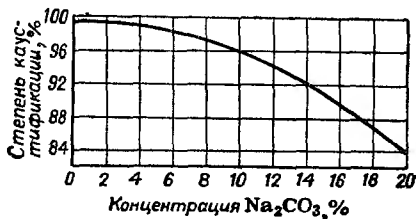


Рис. VIII.7. Зависимость теоретической степени каустификации от содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходном растворе.

В растворе после гасителя-каустификатора при степени каустификации 75% содержится, кг:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \dots\dots 0,25 \cdot 2247 = 562 \\ \text{NaOH} & \dots\dots 0,75 \cdot 2247 \frac{80}{106} = 1273 \end{aligned}$$

В результате каустификации образовалось NaOH: 1273 — 424 = 849 кг.

На образование 849 кг NaOH пошло, кг:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \dots\dots\dots 849 \frac{106}{2 \cdot 40} = 1123 \\ \text{Ca}(\text{OH})_2 & \dots\dots\dots 849 \frac{74}{2 \cdot 40} = 786 \end{aligned}$$

При этом образовалось CaCO<sub>3</sub>: 849 (100/2·40) = 1060,2 кг.  
Количество Ca(OH)<sub>2</sub>, теряемое с отбросами

$$60 \cdot 0,85 \frac{74}{56} = 67,4 \text{ кг}$$

где 74 и 56 — молекулярные массы Ca(OH)<sub>2</sub> и CaO.

Вместе с отбросами отводится, кг:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \dots\dots\dots 0,25 \cdot 6 = 1,5 \\ \text{NaOH} & \dots\dots\dots 0,76 \cdot 6 \frac{2 \cdot 40}{100} = 3,4 \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots \frac{20 (67,4 + 101 + 3,4 + 1,5)}{80} = 43,3 \end{aligned}$$

С промывными водами отводится щелочи, кг:

в пересчете на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 312,1  $\frac{4,8}{100} = 15$

в том числе —

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \dots\dots\dots 0,25 \cdot 15 = 3,8 \\ \text{NaOH} & \dots\dots\dots 0,76 \cdot 15 \frac{2 \cdot 40}{106} = 8,5 \end{aligned}$$

Количество воды, в которой растворены эти щелочи:  
312,1 — 8,5 — 3,8 = 299,9 кг.

Количество реагентов, отводимое с суспензией в первый каустификатор, составит, кг:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \dots\dots 1\ 685 - 1\ 123 - 1,5 - 3,8 = 556,7 \\ \text{NaOH} & \dots\dots 1\ 273 - 3,4 - 8,5 = 1261,1 \\ \text{Ca}(\text{OH})_2 & \dots\dots 1\ 123 - 67,4 - 786 = 269,6 \\ \text{CaCO}_3 & \dots\dots 150 + 1\ 060,2 + 101 = 1\ 109,2 \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots 10\ 091 - 273 - 43,3 = 9\ 774,7 \end{aligned}$$

Составим материальный баланс гасителя-каустификатора (на 1000 кг каустической соды):

Приход		кг	Расход		кг
с содовым раствором			с суспензией в каустификаторе		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	.....	1 685	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	.....	556,7
NaOH	.....	424	NaOH	.....	1 261,1
H <sub>2</sub> O	.....	10 091	Ca(OH) <sub>2</sub>	.....	269,6
<hr/>			CaCO <sub>3</sub>	.....	1 109,2
Всего . . .			H <sub>2</sub> O	.....	9 774,7
12 200			<hr/>		
с известью			Всего . . .		
CaO	.....	850	12 971,3		
CaCO <sub>3</sub>	.....	150	с отбросами		
<hr/>			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	.....	1,5
Всего . . .			NaOH	.....	3,4
1 000			CaCO <sub>3</sub>	.....	101,0
с водой на промывку отбросов			Ca(OH) <sub>2</sub>	.....	67,4
H <sub>2</sub> O	.....	300	H <sub>2</sub> O	.....	43,3
<hr/>			<hr/>		
Итого . .			Всего . . .		
13 500			216,6		
			с промывными водами		
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	.....	3,8
			NaOH	.....	8,5
			H <sub>2</sub> O	.....	299,9
			<hr/>		
			Всего . .		
			312,1		
			<hr/>		
			Итого . . .		
			13 500		

**Пример VIII.37.** Исходя из условий предыдущего примера, составить материальный баланс каустификатора, если из гасителя-каустификатора в него поступает суспензия со степенью каустификации раствора, равной 75%. Степень каустификации раствора после каустификатора составляет 85%.

*Решение.*

Общее содержание щелочи (в пересчете на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) в суспензии, вытекающей из каустификаторов первой каустификации, равно:

$$556,7 + 1261,1 \frac{106}{2 \cdot 40} = 2226,7 \text{ кг.}$$

При степени каустификации 85% суспензия содержит, кг:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 & \dots 0,15 \cdot 2226,7 = 334 \\ \text{NaOH} & \dots 0,85 \cdot 2226,7 \frac{2 \cdot 40}{106} = 1429,2 \end{aligned}$$

В результате каустификации образовалось, кг:

$$\begin{aligned} \text{NaOH} & \dots 1429,2 - 1261,1 = 168,1 \\ \text{CaCO}_3 & \dots 168,1 \frac{100}{2 \cdot 40} = 210,9 \end{aligned}$$

(100 — молекулярная масса CaCO<sub>3</sub>).

Общее количество  $\text{CaCO}_3$  в суспензии:  $1109,2 + 210,9 = 1320,1$  кг.

При этом прореагировало, кг:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \dots 168,1 \frac{106}{2 \cdot 40} = 224$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \dots 168,1 \frac{74}{2 \cdot 40} = 156,3$$

В суспензии осталось  $\text{Ca(OH)}_2$ :  $269,6 - 156,3 = 113,3$  кг.  
Составим материальный баланс каустификатора первой каустификации:

Приход		кг	Расход		кг
с суспензией из гасителя-каустификатора			суспензия в отстойник		
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	.....	556,7	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	.....	334
$\text{NaOH}$	.....	1 261,1	$\text{NaOH}$	.....	1 429,2
$\text{Ca(OH)}_2$	.....	269,6	$\text{Ca(OH)}_2$	.....	113,3
$\text{CaCO}_3$	.....	1 109,2	$\text{CaCO}_3$	.....	1 320,1
$\text{H}_2\text{O}$	.....	9 774,7	$\text{H}_2\text{O}$	.....	9 774,7
<b>Всего</b> .....			<b>Всего</b> .....		
12 971,3			12 971,3		

**Пример VIII.38.** Как зависит суточная производительность отстойника шлама первой каустификации от температуры обжига известняка? Диаметр отстойника 9 м. Содержание  $\text{NaOH}$  в щелоке 14%; плотность щелока  $1160 \text{ кг/м}^3$ . Скорость осаждения шлама ( $\omega$ ) в зависимости от температуры обжига извести:

$t, ^\circ\text{C}$	.....	900	1000	1200
$\omega \cdot 10^5, \text{ м/с}$	.....	3,1	3,7	4,3

*Решение.* Пренебрегая неравномерностью распределения суспензии по площади отстойника, можно написать:

$$V = F\omega \cdot 24 \cdot 3600$$

где  $V$  — производительность отстойника,  $\text{м}^3/\text{сут}$ ;

$F$  — площадь отстойника,  $\text{м}^2$ .

Площадь отстойника равна:  $F = 0,785 \cdot 9^2 = 63,7 \text{ м}^2$ .

Подставляя это значение в приведенную выше формулу, рассчитаем суточную производительность отстойника по раствору для разных температур обжига известняка (в  $\text{м}^3/\text{сут}$ ):

$$V_{900} = 63,7 \cdot 3,1 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \cdot 3600 = 170,6$$

$$V_{1000} = 63,7 \cdot 3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \cdot 3600 = 203,6$$

$$V_{1200} = 63,7 \cdot 4,3 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \cdot 3600 = 236,6$$

Суточная производительность отстойника ( $A$ ) в пересчете на 100%-ный  $\text{NaOH}$  составит, кг/сут:

$$A_{900} = 170,6 \cdot 0,14 \cdot 1160 = 27 700$$

$$A_{1000} = 203,6 \cdot 0,14 \cdot 1160 = 33 060$$

$$A_{1200} = 236,6 \cdot 0,14 \cdot 1160 = 38 400$$

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ  
АЛГОРИТМИЧЕСКОГО ЯЗЫКА  
АЛГОЛ-60

АЛГОЛ-60 как и любой другой алгоритмический язык предназначен для записи алгоритмов и представляет собой набор символов и систему правил образования и истолкования конструкций из этих символов.

Под алгоритмом понимают точное и общепонятное предписание, определяющее процесс преобразования исходных данных в искомый результат. Название языка составлено из слогов английских слов *Algo*rythmical language; число 60 указывает год опубликования официального сообщения об этом языке (1960). В дальнейшем изложении вместо термина АЛГОЛ-60 для краткости будем писать просто АЛГОЛ.

АЛГОЛ — это проблемно-ориентированный язык; предназначен он в основном для описания алгоритмов решения вычислительных задач, характерных для инженерной практики и технических наук. Язык АЛГОЛ позволяет записывать алгоритмы в привычной и удобной для человека форме и в то же время в форме, понятной цифровой вычислительной машине (ЦВМ). Алгоритм, записанный на алгоритмическом языке, называют программой.

*Структура программы на языке АЛГОЛ.* Определим прежде всего понятие блок. Блок всегда начинается с так называемой открывающей операторной скобки, для обозначения которой используется служебное слово (иероглиф) *begin*. В конце программы ставится закрывающая операторная скобка *end*. Иероглифы *begin* и *end* относятся к основным символам языка, в связи с чем каждый из них воспринимается машиной как единое целое, а не как набор букв.

После открывающей операторной скобки *begin* следуют описания — характеристики всех фигурирующих в блоке переменных и других объектов. Все объекты программы должны быть описаны. Описания не вызывают каких-либо действий над объектами программы, а только лишь содержат сведения, необходимые для размещения в памяти машины всей информации, необходимой для решения задачи.

За описаниями следует последовательность операторов, которые отделяются друг от друга знаком — точка с запятой. Оператор — это минимальная конструкция для описания логически завершенных этапов процесса переработки информации. Выполнение операторов обеспечивает собственно реализацию алгоритма.

Программа представляет собой блок или совокупность блоков, следующих последовательно один за другим или охватывающих один другого.

*Основные символы языка АЛГОЛ (неполный перечень).* При разработке АЛГОЛа его авторы, с одной стороны, стремились максимально использовать в языке традиционную математическую символику, а с другой — должны были строго ограничить алфавит и словарь языка. Это заметно сказалось на выборе основных символов, к ним относятся цифры, буквы, логические значения и ограничители. Цифры:

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

В качестве букв в АЛГОЛе используют все заглавные и строчные буквы латинского алфавита:

а в с ... А В С ...

Таким образом, использование, например, греческих букв в АЛГОЛе запрещено.

### Логические значения:

**true** — истина;      **false** — ложь

### Ограничители

Арифметические операции:

+ прибавить

— отнять

× умножить

/ разделить

↑ возвести в степень

Операции отношения:

△ меньше

▽ не меньше

= равно

≠ не равно

> больше

< не больше

Логические операции:

▽ дизъюнкция \*

△ конъюнкция \*\*

┘ отрицание

Операции следования:

**go to** перейти к

**if** если

**then** то

**else** иначе

**for** для

**do** выполнить

\* Разобшение

\*\* Сочетание.

## Разделители

•	точка
,	запятая
;	точка с запятой
} =	знак присваивания
step	шаг
until	до
while	пока

## Описатели

real	реальный
integer	целый
Boolean	логический
array	массив

## Скобки :

(	открывающая круглая скобка
)	закрывающая круглая скобка
[	открывающая индексная скобка
]	закрывающая индексная скобка
begin	открывающая операторная скобка
end	закрывающая операторная скобка

Приведенные в этом перечне английские слова — иероглифы АЛГОЛа, т. е. каждое из них воспринимается машиной как один символ. В типографском тексте эти слова набирают полужирным шрифтом, а при письме подчеркивают.

*Числа.* В АЛГОЛе числа делятся на булевские (логические) и арифметические. Булевских чисел всего два: **true** (истина) и **false** (ложь). Для записи арифметических чисел используют десятичную систему счисления. Арифметические числа делятся на целые и реальные. Целое число представляет собой последовательность десятичных цифр, перед которой стоит знак + или —. Знак + может быть опущен. Целые числа в машине изображаются и по возможности преобразуются точно. Примеры записи целых чисел:

0, 6, +400, —2345

Реальное число содержит хотя бы и равную нулю дробную часть, отделяемую от целой части точкой. Перед реальным числом также ставится знак + или —, причем знак + может быть опущен. Примеры записи реальных чисел:

21.45, 0.186, —15.0

Для сокращения размеров записи используют следующую форму представления чисел:

< знак >  $\times 10$  < знак >  $\beta$

Здесь знак — + или —

$10$  — один из основных символов АЛГОЛа (так называемая «опущенная десятка»)

$\beta$  — любое целое число.

Примеры записи чисел с опущенной десяткой:

традиционная запись

$15.6 \cdot 10^{-8}$   
 $-0.401 \cdot 10^{31}$   
 $-2.4 \cdot 10^{-18}$

запись на АЛГОЛе

$15.6_{10}-8$   
 $-401_{10}31$   
 $-2.4_{10}-18$



*Идентификаторы.* Для обозначения постоянных и переменных величин, а также некоторых других объектов программы в АЛГОЛе используют идентификаторы. Идентификатором может быть любая последовательность букв и цифр, обязательно начинающаяся с буквы. Идентификаторы это, по сути дела, то же, что буквенно-цифровые обозначения величин и функций в традиционной математической символике.

Идентификаторы могут выбираться любыми по желанию программиста.

Примеры идентификаторов:

A P RAM KA21 M18E delta.

За наиболее употребительными функциями в АЛГОЛе закреплены постоянные идентификаторы (так называемые идентификаторы стандартных функций). Использовать эти идентификаторы для обозначения других объектов программы запрещено. Непосредственно за идентификатором стандартной функции в круглых скобках записывается аргумент, от которого вычисляется эта функция:

abs (A) — абсолютная величина A;

sqrt (A) — корень квадратный из A;

sign (A) — знак A;

ln (A) — натуральный логарифм A;

exp (A) —  $e^A$ ;

entier (A) — целая часть A, т. е. наибольшее целое, не превосходящее A;

sin (A) — синус A;

cos (A) — косинус A,

arctan (A) — арктангенс A.

*Переменные.* В АЛГОЛе различают простые переменные и переменные с индексами. Простая переменная обозначается только идентификатором этой переменной. Переменная с индексами обозначается идентификатором, после которого в индексных скобках записаны разделенные запятыми индексы (один или несколько). В качестве индексов могут использоваться числа или идентификаторы других переменных. Примеры переменных с индексами:

P [1] A1 [2,5] Mas [i, j, k]

Любая переменная с индексами в АЛГОЛе есть элемент некоторого множества переменных, в которые все переменные обозначаются одним идентификатором, а отличаются друг от друга только индексами. Такое множество называется массивом.

*Операторы.* В АЛГОЛе существуют следующие виды операторов: присваивания, условный, перехода, цикла, процедуры, составной и пустой.

О п е р а т о р п р и с в а и в а н и я связан с присвоением переменной конкретного численного значения и имеет следующую структуру: сначала записывают идентификатор переменной, ко-

торой присваивают численное значение, затем пишут знак : после которого записывают арифметическое выражение. Примеры:

$x := 5.3$ ;  $A45 := B \times C$ ;  $\text{beta} := (A + B + K)/(C + D - K)$ .

Условный оператор позволяет программировать разветвление вычислительного процесса в зависимости от выполнения различных условий. Используют две формы условного оператора.

Первая: **if V then P.**

(Эта запись не на АЛГОЛе, а об АЛГОЛе). Здесь V — логическое выражение, которое может принимать одно из двух значений true или false; P — некоторый оператор.

Если V имеет значение true, то оператор P выполняется, если V = false, то оператор P пропускается, после чего в обоих случаях выполняется следующий после оператора P оператор.

Пример:

**if x < 5 then x := a; y := x ↑ 2**

При  $x < 5$  выполняется, а при  $x \geq 5$  пропускается оператор  $x := a$ , после чего в обоих случаях выполняется оператор  $y := x \uparrow 2$ .

Вторая форма условного оператора: **if V then P else Q.**

Здесь V — логическое выражение; P и Q — некоторые операторы.

При V = true выполняется оператор P и не выполняется оператор Q, при V = false не выполняется оператор P, а выполняется оператор Q, после чего в обоих случаях выполняется следующий после оператора Q оператор. Пример:

**if n = 5 then z := n else z := n + 1**

После выполнения этого условного оператора при  $n = 5$   $z = 5$ ; при  $n \neq 5$  после выполнения этого оператора  $z = n + 1$ .

Оператор перехода. Любой оператор в программе может быть помечен меткой, которая никак не влияет на выполнение этого оператора. В качестве метки можно использовать любой идентификатор. Метка отделяется от оператора двоеточием. Пример:

**M: if r ≤ n then y := r ↑ 2**

Здесь M является меткой

Обычно операторы выполняются в том порядке, в каком они записаны в программе. Для изменения этого порядка выполнения операторов используют оператор перехода. Он имеет следующую конструкцию: сначала пишут нероглиф go to, после которого записывают метку, стоящую перед тем оператором, к выполнению которого надо перейти. Пример оператора перехода:

**go to met**

Запишем в качестве примера последовательность операторов, обеспечивающих вычисление суммы N первых натуральных чисел:

**s := 0; i := 1; K: s := s + i; i := i + 1;**

**if i ≤ N then go to K**

Здесь оператор перехода **go to**  $K$  обеспечивает возврат на выполнение оператора, помеченного меткой  $K$ , т. е. оператора  $s := s + 1$ .

**Составной оператор.** Несколько операторов, заключенных в операторные скобки **begin end**, образуют составной оператор. Необходимость использования такой конструкции в АЛГОЛе возникает довольно часто. Если, например, мы хотим, чтобы в зависимости от выполнения или невыполнения некоторого условия выполнялся или не выполнялся не один, а несколько операторов, то необходимо эту группу операторов, стоящую в условном операторе после иероглифа **then**, заключить в операторные скобки. Пример:

**if**  $\sin(a) = 0$  **then begin**  $x := 0$ ;  $y := z + 4$ ; **end**

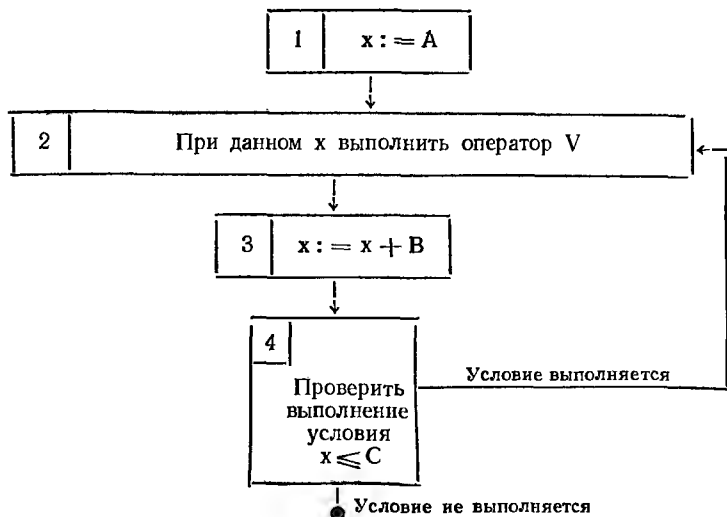
Здесь в зависимости от выполнения условия  $\sin(a) = 0$  выполняются или пропускаются заключенные в операторные скобки операторы  $x := 0$ ;  $y := z + 4$ .

**Оператор цикла.** Оператор цикла предназначен для реализации циклических вычислительных процессов и имеет следующую конструкцию:

**for**  $x := A$  **step**  $B$  **until**  $C$  **do**  $V$

Здесь  $x$  — переменная, называемая параметром цикла;  $A$ ,  $B$  и  $C$  — арифметические выражения;  $V$  — некоторый оператор.

Порядок выполнения этого оператора можно графически представить в виде следующей блок-схемы:



Конец оператора цикла

Как следует из этой схемы, оператор цикла обеспечивает многократное выполнение оператора  $V$  при изменении значений переменной  $x$  от  $x = A$  до  $x = C$  с шагом  $B$ .

*Пример.* Написать оператор или последовательность операторов, обеспечивающую вычисление количества теплоты  $Q$ , полученной при нагревании тела массой  $m$  с удельной теплоемкостью  $C$  от  $t_1$  до  $t_2$  при изменении  $t_2$  в интервале  $20-100$  °C с шагом  $5$  °C.

Введем следующие идентификаторы:  $t_1$  и  $t_2$  — температуры тела до и после нагревания.

Если не пользоваться оператором цикла, то вычисление  $Q$  можно обеспечить следующей последовательностью операторов:

```
t2 := 20; M : Q := C × m × (t2 - t1);  
t2 := t2 + 5; if t2 ≤ 100 then go to M
```

То же самое можно сделать и при помощи одного оператора цикла

```
for t2 := 20 step 5 until 100 do Q := C × m × (t2 - t1)
```

Использование оператора цикла намного упрощает программу и облегчает процесс программирования.

*Описания.* В описаниях указывают типы всех переменных, фигурирующих в программе. В АЛГОЛе переменные бывают трех типов:

типа **real** — возможные значения переменных этого типа описываются реальными арифметическими числами;

типа **integer** — возможные значения переменных этого типа описываются целыми арифметическими числами;

типа **Boolean** — возможные значения переменных этого типа описываются логическими числами **true** и **false**.

Описание простых переменных имеет следующую структуру: сначала пишут тип переменной, после которого записывают разделенные запятыми идентификаторы всех простых переменных данного типа. Описание массивов отличаются тем, что после типа переменной пишут иероглиф **array**, за которым следуют идентификаторы всех массивов данного типа. После каждого идентификатора массива в индексных скобках указывают разделенные двоеточием нижнюю и верхнюю границы (т. е. наименьшее и наибольшее значение) каждого индекса. В конце любого описания всегда ставят точку с запятой. Примеры описаний простых переменных:

```
real a, b;
```

```
integer A, Med; alfa;
```

Примеры описаний одномерных массивов:

```
real array y [1 : 5];
```

Примеры описаний двух- и трехмерных массивов:

```
integer array Mass [1 : N, 1 : K]; real array F[a : b, c : d, k : l]
```

*Операторы ввода и вывода.* В АЛГОЛе операторы ввода и вывода однозначно не определены, поскольку их конкретный

вид очень связан с конструкцией устройств ввода и вывода различных ЦВМ. В общем виде оператор ввода записывается как:

input (a, b, c);

Здесь a, b, c — идентификаторы переменных.

Выполняя этот оператор, машина автоматически введет через устройство ввода три очередных числа и присвоит эти численные значения переменных a, b и c соответственно.

Оператор вывода имеет вид:

output (r, m, q)

Здесь r, m и q — идентификаторы переменных.

Выполняя этот оператор, машина выведет через устройство вывода (например, через цифроречитательное устройство) численные значения переменных r, m и q.

Отметим, что при составлении конкретных программ операторы ввода и вывода следует записывать в соответствии с указаниями «Инструкции по программированию» той машины, на которой будет осуществляться решение задачи.

Приведем теперь пример небольшой программы на АЛГОЛе для рассмотренной выше задачи по определению количества теплоты, получаемой телом массой m при его нагревании. Дополнительно введем следующие идентификаторы:

t21 и t22 — наименьшее и наибольшее значения t2;

t23 — шаг изменения переменной t2.

Программа имеет следующий вид:

```
begin real t1, t2, C, m, Q, t21, t22, t23; input (t1, t21, t22, t23);  
for t2 := t21 step t23 until t22 do begin Q := C × m × (t2 - t1);  
output (t2, Q); end  
end
```

Пояснения к примеру. В этой программе все переменные по смыслу суть переменные типа real, поэтому после скобки begin записано одно описание, характеризующее все переменные программы. Оператор ввода обеспечивает ввод значений температуры тела до нагревания, наименьшего значения t2, наибольшего значения t2 и шага изменения t2. В операторе цикла после иероглифа do записан составной оператор, обеспечивающий не только вычисление величины Q при всех заданных значениях t2, но и печать значений Q с соответствующими значениями t2.

ЕДИНИЦЫ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН  
В СИСТЕМЕ СИ

Величина		Единица	
наименование	размерность	наименование	русское обозначение
Длина	$L$	метр	м
Масса	$M$	килограмм	кг
Время	$T$	секунда	с
Термодинамическая температура Кельвина, разность температур	$\theta$	Кельвин	К
Количество вещества	$N$	моль	моль
Площадь	$L^2$	квадр. метр	$m^2$
Объем, вместимость	$L^3$	кубич. метр	$m^3$
Скорость	$LT^{-1}$	метр в секунду	м/с
Ускорение	$LT^{-2}$	метр в секунду в квадрат	м/с <sup>2</sup>
Частота периодического процесса	$T^{-1}$	Герц	Гц
Частота дискретных событий (импульсов, вращения и т. п.)	$T^{-1}$	секунда в минус первой степени	$s^{-1}$
Плотность	$L^{-3}M$		кг/м <sup>3</sup>
Удельный объем	$L^3M^{-1}$		м <sup>3</sup> /кг
Сила, вес	$LMT^{-2}$	Ньютон	Н
Давление	$L^{-1}MT^{-2}$	Паскаль	Па (Па = Н/м <sup>2</sup> )
Поверхностное натяжение	$MT^{-2}$		Н/м
Работа, энергия	$L^2MT^{-2}$	Джоуль	Дж
Мощность	$L^2MT^{-3}$	Ватт	Вт
Динамическая вязкость	$L^{-1}MT^{-1}$	Паскаль-секунда	Па·с
Кинематическая вязкость	$L^2T^{-1}$		м <sup>2</sup> /с
Массовый расход	$MT^{-1}$		кг/с
Объемный расход	$L^3T^{-1}$		м <sup>3</sup> /с
Количество теплоты, энтальпия	$L^2MT^{-2}$	джоуль	Дж
Удельная теплота	$L^2T^{-2}$		Дж/кг
Теплоемкость	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$		Дж/К
Энтропия	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$		Дж/К
Уд. теплоемкость	$L^2T^{-2}\theta^{-1}$		Дж/(кг·К)
Уд. энтропия			
Уд. газовая постоянная	$L^2T^{-2}\theta^{-1}$		Дж/(кг·К)
Тепловой поток	$L^2MT^{-3}$	ватт	Вт
Поверхностная плотность теплового потока	$MT^{-3}$		Вт/м <sup>2</sup>
Козфф теплообмена (теплоотдачи)	$MT^{-2}\theta^{-1}$		Вт/(м <sup>2</sup> ·К)
Козфф. теплопередачи			
Температурный градиент	$L\theta^{-1}$		К/м
Теплопроводность	$LMT^{-2}\theta^{-1}$		Вт/(м·К)
Температуропроводность	$L^2T^{-1}$		м <sup>2</sup> /с
Температурный коэффициент	$\theta^{-1}$		К <sup>-1</sup>

**ТАБЛИЦА ПЕРЕВОДА НЕКОТОРЫХ ЕДИНИЦ  
ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В СИСТЕМУ СИ**

Наименование величины	Единица		Значение в единицах СИ
	наименование	обозначение	
Масса	тонна	т	$10^3$ кг
Объем, вместимость	литр	л	$10^{-3}$ м <sup>3</sup>
Динамическая вязкость	Пуаз	П	0,1 Па·с
Кинематическая вязкость	Стокс	Ст	$10^{-4}$ м <sup>2</sup> /с
Частота вращения	оборот в секунду	об/с	$1 \text{ с}^{-1}$
	оборот в минуту	об/мин	$\frac{1}{60} \text{ с}^{-1} =$ $= 0,016667 \text{ с}^{-1}$
Сила, вес	килограмм-сила	кгс	9,80665 Н (точно)
		кгс/см <sup>2</sup>	98066,5 Па (точно)
Давление		мм вод. ст.	9,80665 Па
		мм рт. ст.	133,322 Па
		бар	$10^5$ Па
		атм (760 мм рт. ст)	$1,013 \cdot 10^5$ Па
Теплота	калория (межд)	кал	4,1868 Дж (точно)
		калория термохимическая	4,1840 Дж

**ПРИЛОЖЕНИЕ III**

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
Веществ**

Средняя температура (*t*) и относительная влажность (*φ*) атмосферного воздуха в различных районах СССР

Наименование пункта	Январь		Июль	
	<i>t</i> , °С	<i>φ</i> , %	<i>t</i> , °Т	<i>φ</i> , %
Алма-Ата . . . . .	-8,6	87	22,1	56
Архангельск . . . . .	-13,3	88	15,3	79
Астрахань . . . . .	-7,1	91	25,2	58
Ашхабад . . . . .	-0,4	86	29,6	41
Баку . . . . .	3,4	82	25,3	65
Батуми . . . . .	6,3	78	23,1	84
Благовещенск . . . . .	-24,2	78	21,2	72
Брянск . . . . .	-8,8	88	18,2	74
Владивосток . . . . .	-13,7	74	20,6	77
Владимир . . . . .	-11,7	89	18,3	69
Волгоград . . . . .	-9,9	85	24,7	50
Вологда . . . . .	-12,0	85	17,6	70
Воронеж . . . . .	-9,8	90	20,6	62

Наименование пункта	Январь		Июль	
	t, °C	φ, %	t, °C	φ, %
Горький . . . . .	-12,2	89	19,4	68
Грозный . . . . .	-4,9	93	23,9	70
Днепропетровск . . . . .	-6,0	88	22,3	60
Ереван . . . . .	-5,8	89	25,0	50
Иваново . . . . .	-12,0	90	18,8	71
Иркутск . . . . .	-20,9	85	17,2	72
Казань . . . . .	-13,6	86	19,9	63
Калуга . . . . .	-9,7	89	18,4	68
Керчь . . . . .	-1,3	88	23,4	68
Киев . . . . .	-6,0	89	19,3	69
Киров . . . . .	-15,1	86	18,1	71
Кировоград . . . . .	-5,8	88	20,9	60
Кострома . . . . .	-12,3	85	18,2	71
Красноводск . . . . .	-2,4	78	28,6	46
Краснодар . . . . .	-2,1	90	23,7	67
Красноярск . . . . .	-18,2	81	19,3	72
Курск . . . . .	-9,3	88	19,4	67
Кутаиси . . . . .	-4,4	75	23,8	73
Ленинград . . . . .	-7,7	87	17,5	69
Луганск . . . . .	-7,0	84	22,2	59
Минск . . . . .	-6,8	88	17,5	78
Москва . . . . .	-10,8	88	18,0	70
Николаев . . . . .	-4,0	88	23,1	63
Новгород . . . . .	-8,4	88	17,6	78
Новороссийск . . . . .	-2,0	75	23,6	68
Новосибирск . . . . .	-19,3	83	18,7	59
Одесса . . . . .	-3,1	88	22,6	61
Омск . . . . .	-19,6	85	19,1	70
Орджоникидзе . . . . .	-4,4	87	20,4	74
Орел . . . . .	-9,5	92	18,6	77
Пенза . . . . .	-12,5	85	20,0	66
Пермь . . . . .	-16,0	84	18,0	72
Псков . . . . .	-7,1	86	17,5	72
Ростов Н/Д . . . . .	-6,5	89	23,7	59
Самарканд . . . . .	-0,2	92	24,8	47
Саратов . . . . .	-11,3	84	23,1	53
Свердловск . . . . .	-16,2	84	17,2	70
Севастополь . . . . .	2,0	83	23,2	68
Семипалатинск . . . . .	-16,0	83	21,8	56
Смоленск . . . . .	-8,4	88	17,6	78
Тамбов . . . . .	-11,1	88	20,0	68
Ташкент . . . . .	-1,3	81	26,8	46
Тбилиси . . . . .	-0,1	80	24,6	51
Томск . . . . .	-19,4	82	18,8	76
Уральск . . . . .	-14,0	85	23,5	47
Уфа . . . . .	-15,0	86	19,4	67
Харьков . . . . .	-7,7	88	20,3	65
Херсон . . . . .	-3,4	89	23,3	62
Челябинск . . . . .	-16,2	84	18,6	72
Чита . . . . .	-27,4	82	18,7	65
Ялта . . . . .	3,7	76	24,1	60



Значения средней мольной теплоемкости [в кДж/(кмоль·К)]  
некоторых газов при атмосферном давлении

$t, ^\circ\text{C}$	Воздух	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{NH}_3$	NO	$\text{NO}_2$	$\text{O}_2$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$
0	28,66	28,96	28,34	35,76	28,76	53,27	29,10	28,41	37,66	33,31
100	28,80	29,01	28,67	37,46	29,19	34,68	29,59	28,80	39,14	36,54
200	28,94	29,05	29,01	39,10	29,60	36,06	29,93	29,15	40,52	39,62
300	29,08	29,13	29,33	40,49	30,00	37,42	30,47	29,59	41,86	42,60
400	29,23	29,21	29,63	42,24	30,38	38,76	30,88	29,85	43,12	45,46
500	29,39	29,28	29,93	43,73	30,75	40,07	31,27	30,17	44,30	48,19
600	29,55	29,37	30,21	45,17	31,09	41,78	31,64	30,49	45,43	50,82
700	29,70	29,47	30,50	46,57	31,42	42,63	31,98	30,79	46,46	53,32
800	29,87	29,57	30,76	47,92	31,73	43,86	32,31	31,08	47,46	55,72
900	30,03	29,69	31,02	49,22	32,03	45,08	32,61	31,36	48,39	57,67
1000	30,21	29,81	31,27	50,47	32,30	46,28	32,89	31,62	49,23	60,15
1100	30,38	29,97	31,51	—	32,36	47,44	33,16	31,87	50,01	62,19
1200	30,58	30,07	31,74	—	32,81	48,59	33,39	32,11	50,30	64,12
1300	30,74	30,21	31,96	—	—	49,71	33,61	33,33	51,36	65,92
1400	30,93	30,36	32,17	—	—	50,81	33,81	32,55	51,93	67,62
1500	31,11	30,52	32,33	—	—	51,88	33,99	32,75	52,43	69,19

Свойства насыщенного водяного пара

Давление- $10^{-5}$ , Па	Температура, $^\circ\text{C}$	Плотность пара, $\text{кг}/\text{м}^3$	Теплоемкость пара, $\text{кДж}/(\text{кг}\times\text{K})$	Теплосодержание, $\text{кДж}/\text{кг}$		Энтальпия парообразования, $\text{кДж}/\text{кг}$
				жидкости	пара	
0,98	99,1	0,580	2,089	416	2675	2259
1,96	119,6	1,109	2,198	502	2706	2204
2,94	132,9	1,621	2,286	558	2724	2166
3,92	142,9	2,124	2,361	602	2738	2136
4,90	151,1	2,620	2,428	637	2748	2111
5,88	158,1	3,111	2,495	667	2756	2089
6,86	164,2	3,600	2,558	694	2763	2069
7,84	169,6	4,085	2,617	717	2768	2051
8,82	174,5	4,568	2,671	739	2773	2034
9,81	179,0	5,051	2,721	759	2777	2018
10,8	183,2	5,531	2,772	777	2780	2003
11,8	187,1	6,013	2,822	795	2784	1989
12,75	190,7	6,494	2,872	810	2786	1976
13,73	194,1	6,974	2,914	826	2789	1963
14,71	197,4	7,452	2,960	840	2791	1951
15,67	200,4	7,930	3,006	854	2793	1939
16,68	203,4	8,410	3,044	868	2795	1927
17,66	206,2	8,889	3,090	879	2796	1917
18,64	208,8	9,372	3,132	893	2798	1905
19,62	211,4	9,852	3,178	904	2799	1895
24,5	222,9	12,27	3,383	957	2802	1845
29,4	232,8	14,71	3,588	1003	2803	1800
34,3	241,4	17,18	3,785	1045	2802	1758
39,2	249,2	19,70	3,986	1082	2801	1719
44,1	256,2	22,25	4,187	1116	2798	1682
49,0	262,7	24,84	4,396	1149	2795	1646

Свойства серной кислоты

Содержание, % (масс.)		Плотность (при 20° С), кг/м <sup>3</sup>	Теплоемкость (при 20° С), кДж/(кг·К)	Температура °С	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> общ			кристалли- зации	кипения
1	0,816	10 049	4,14	-0,2	100,2
2	1,633	10 116	4,10	-0,5	100,4
3	2,45	10 183	4,06	-0,8	100,6
4	3,265	10 250	4,02	-1,2	100,8
5	4,08	10 347	3,98	-1,75	101,0
6	4,90	10 385	3,94	-2,3	101,2
7	5,71	10 453	3,90	-3,0	101,4
8	6,53	10 522	3,86	-3,7	101,6
9	7,35	10 591	3,83	-4,6	102,8
10	8,16	10 661	3,79	-5,5	102,0
11	8,98	10 731	3,75	-6,5	102,2
12	9,80	10 802	3,71	-7,6	102,4
13	10,61	10 874	3,67	-8,7	102,7
14	11,43	10 947	3,64	-9,9	102,9
15	12,25	11 020	3,60	-11,25	103,1
16	13,06	11 094	3,57	-12,6	103,4
17	13,88	11 168	3,53	-14,1	103,6
18	14,69	11 243	3,49	-15,7	103,8
19	15,51	11 318	3,46	-17,3	104,1
20	16,33	11 394	3,43	-19,0	104,4
21	17,14	11 471	3,39	-20,8	104,6
22	17,96	11 548	3,36	-22,7	104,9
23	18,78	11 626	—	-24,6	105,2
24	19,59	11 704	—	-26,7	105,5
25	20,41	11 783	3,26	-28,8	105,9
26	21,22	11 862	—	-31,1	106,3
27	22,04	11 942	—	-33,4	106,6
28	22,86	12 023	—	-35,85	107,0
29	23,67	12 104	—	-38,4	107,4
30	24,49	12 185	3,10	-41,2	107,9
31	25,31	12 267	—	-44,1	108,3
32	26,12	12 349	—	-47,2	108,8
33	26,94	12 432	—	-50,6	109,0
34	27,75	12 515	—	-54,3	109,0
35	28,57	12 599	2,95	-58,5	110,5
36	29,39	12 684	—	-63,3	111,1
37	30,20	12 769	—	-68,5	111,7
38	31,02	12 855	—	-74,5	112,4
39	31,84	12 941	—	-69,6	113,1
40	32,65	13 028	2,80	-65,2	113,9
41	33,47	13 116	—	-61,0	114,7
42	34,28	13 205	—	-57,1	115,6
43	35,10	13 294	—	-53,4	116,5
44	35,92	13 384	—	-50,0	117,4
45	36,73	13 476	2,67	-46,8	118,4
46	37,55	13 569	—	-43,8	119,5
47	38,37	13 663	—	-41,0	120,6
48	39,18	13 758	—	-38,5	121,8
49	40,00	13 854	—	-36,2	123,1
50	40,82	13 951	2,53	-34,2	124,4

Содержание, % (масс.)		Плотность (при 20° С), кг/м³	Теплоемкость (при 20° С), кДж/(кг·К)	Температура, °С	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub> общ			кристалли- зация	кипения
51	41,63	14 049	2,51	-32,3	125,8
52	42,45	14 148	2,48	-30,9	127,2
53	43,26	14 248	2,45	-29,6	128,7
54	44,08	14 350	2,43	-28,3	130,4
55	44,90	14 453	2,40	-27,1	132,0
56	45,71	14 557	2,38	-25,9	133,8
57	46,53	14 662	2,35	-24,8	135,7
58	47,35	14 768	2,33	-24,5	137,6
59	48,16	14 875	2,31	-24,85	139,6
60	48,98	14 983	2,28	-25,8	141,8
61	49,79	15 091	2,26	-27,15	144,0
62	50,61	15 200	2,23	-28,85	146,4
63	51,43	15 310	2,21	-30,8	148,8
64	52,24	15 421	2,18	-33,0	151,4
65	53,06	15 533	2,16	-35,3	154,1
66	53,88	15 646	2,14	-37,75	156,8
67	54,69	15 760	2,12	-40,3	159,7
68	55,51	15 874	2,09	—	162,8
69	56,53	15 989	2,07	-44,0	165,9
70	57,14	16 105	2,05	-42,0	169,2
71	57,96	16 221	2,03	-40,6	172,6
72	58,78	16 338	2,00	-39,8	176,2
73	59,59	16 456	1,98	-39,6	179,9
74	60,41	16 574	1,96	-40,0	183,8
75	61,22	16 692	1,94	-51,0	187,8
76	62,04	16 810	1,92	-28,1	191,2
77	62,86	16 927	1,89	-19,4	196,2
78	63,67	17 043	1,87	-13,6	200,7
79	64,49	17 158	1,85	-8,2	205,4
80	65,30	17 272	1,83	-3,0	210,2
81	66,12	17 383	1,81	+1,5	215,2
82	66,94	17 491	1,79	+4,8	220,4
83	67,75	17 594	1,77	+7,0	225,7
84	68,57	17 693	1,74	+8,0	231,3
85	69,39	17 786	1,72	+7,9	237,1
86	70,20	17 872	1,70	+6,6	243,0
87	71,02	17 951	1,68	+4,1	249,2
88	71,84	18 022	1,66	+0,5	255,5
89	72,65	18 087	1,64	-4,2	262,1
90	73,47	18 144	1,62	-10,2	268,9
91	74,28	18 195	1,60	-17,3	275,9
92	75,10	18 240	1,58	-25,6	283,2
93	75,92	18 279	1,56	-35,0	290,6
94	76,73	18 312	1,54	-30,8	298,4
95	77,55	18 337	1,52	-21,8	306,3
96	78,36	18 355	1,50	-13,6	314,5
97	79,18	18 363	1,48	-6,3	323,0
98	80,00	18 365	1,45	+0,1	332,4
99	80,81	18 342	1,43	+5,7	318,0
100	81,63	18 305	1,41	+10,45	296,2

### Свойства олеума

Содержание, % (масс.)			Плотность (при 20° С), кг/м <sup>3</sup>	Теплоемкость (при 20° С), кДж/(кг К)	Температура, °С	
SO <sub>2</sub> своб	SO <sub>2</sub> общ	H <sub>2</sub> SO			кристал- лизация	кипения
0	81,63	100	18 305	1,4148	10,45	296,2
1	81,81	100,25	18 335	—	9,5	287,3
2	82,00	100,45	18 366	1,4152	8,5	278,7
3	82,18	100,68	18 397	—	7,4	270,3
4	82,36	100,90	18 429	1,4157	6,25	262,6
5	82,52	101,12	18 461	—	4,95	255,1
6	82,73	101,35	18 493	1,4161	3,6	247,8
7	82,92	101,58	18 525	—	2,15	240,8
8	83,10	101,80	18 558	1,4165	0,7	234,0
9	83,29	102,03	18 591	—	-0,9	227,3
10	83,47	102,25	18 624	1,4170	-2,5	220,9
11	83,65	102,48	18 658	—	-4,15	214,7
12	83,83	102,70	18 691	1,4174	-5,9	208,6
13	84,01	102,92	18 725	—	-7,65	202,8
14	84,20	103,15	18 759	—	-9,45	197,1
15	84,39	103,38	18 793	1,4186	-11,3	191,6
16	84,57	103,60	18 827	—	-13,15	186,3
17	84,75	103,82	18 864	—	-15,05	181,1
18	84,94	104,05	18 899	—	-16,9	176,1
19	85,12	104,28	18 933	—	-14,35	171,3
20	85,30	104,50	18 968	1,4211	-11,0	166,6
21	85,48	104,72	19 002	—	-7,75	162,1
22	85,67	104,95	19 037	—	-4,6	157,7
23	85,86	105,18	19 071	—	-1,5	153,5
24	86,04	105,40	19 105	—	1,5	149,4
25	86,22	105,62	19 139	1,4266	4,35	145,5
26	86,40	105,85	19 173	—	7,15	141,7
27	86,59	106,08	19 206	—	9,8	138,0
28	86,77	106,30	19 240	—	12,35	134,4
29	86,95	106,52	19 273	—	14,8	131,0
30	87,14	106,75	19 307	1,4362	17,1	127,7
31	87,33	106,98	19 338	—	19,35	124,5
32	87,51	107,20	19 370	1,4421	21,4	121,5
33	87,69	107,42	19 403	—	23,4	118,5
34	87,87	107,65	19 434	1,4492	25,25	115,6
35	88,06	107,88	19 464	—	26,9	112,9
36	88,24	108,10	19 494	1,4576	28,55	110,2
37	88,42	108,32	19 524	—	29,9	107,7
38	88,61	108,55	19 553	1,4676	31,2	105,2
39	88,80	108,78	19 581	—	32,3	102,9
40	88,98	109,00	19 611	1,4776	33,3	100,6
41	89,16	109,22	19 637	—	34,1	98,4
42	89,34	109,45	19 665	1,4940	34,8	96,3
43	89,53	109,68	19 691	—	35,3	94,4
44	89,71	109,90	19 717	—	35,65	92,4
45	89,90	110,12	19 742	1,5199	35,85	90,5
46	90,09	110,35	19 766	1,5296	35,45	88,7
47	90,27	110,58	19 789	—	34,8	87,0
48	90,45	110,80	19 812	1,5513	33,85	85,3
49	90,63	111,02	19 834	—	32,75	83,7
50	90,82	111,25	19 855	1,5756	31,5	82,2

Содержание, % (масс.)			Плотность (при 20° С), кг/м <sup>3</sup>	Теплоемкость (при 20° С), кДж/(кг·К)	Температура, °С	
SO <sub>2</sub> авоб	SO <sub>2</sub> общ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			кристал- лизация	кипения
51	91,01	111,48	19 875	—	30,1	80,7
52	91,19	111,70	19 894	—	28,4	79,3
53	91,37	111,92	19 912	—	26,6	78,0
54	91,55	112,15	19 930	—	24,55	76,7
55	91,74	112,38	19 946	1,6505	22,5	75,4
56	91,92	112,60	19 961	—	20,05	74,2
57	92,10	112,82	19 975	—	17,25	73,0
58	92,98	113,03	19 980	—	14,15	71,9
59	92,47	113,28	19 999	—	10,35	70,8
60	92,65	113,50	20 012	1,7464	7,1	69,8
61	92,83	113,72	20 020	—	3,75	68,2
62	93,02	113,95	20 030	—	+1,2	67,2
63	93,21	114,18	20 029	—	+0,35	66,9
64	93,39	114,40	20 029	—	-0,7	66,0
65	93,57	114,62	20 028	1,8636	-0,35	65,2
66	93,75	114,85	20 028	—	+1,45	64,4
67	93,94	115,08	20 027	—	2,3	63,6
68	94,12	115,30	20 027	—	3,7	62,8
69	94,30	115,52	20 026	—	4,9	62,0
70	94,49	115,75	20 025	1,9950	6,1	61,3
71	94,67	115,98	20 024	—	7,0	60,5
72	94,85	116,20	20 023	—	8,2	59,9
73	95,03	116,42	20 022	—	9,5	59,3
74	95,22	116,65	20 019	—	10,8	58,6
75	95,41	116,88	20 013	2,156	12,0	58,0
76	95,60	117,10	20 004	—	13,2	57,4
77	95,78	117,33	19 992	—	14,3	56,8
78	95,96	117,55	19 979	—	15,3	56,2
79	96,14	117,78	19 964	—	16,15	55,6
80	96,32	118,00	19 947	2,311	16,9	55,0
81	96,51	118,22	19 930	—	17,5	54,5
82	96,69	118,45	19 909	—	18,1	53,9
83	96,88	118,68	19 888	—	18,5	53,4
84	97,06	118,90	19 864	—	18,8	52,8
85	97,24	119,12	19 836	2,461	19,05	52,3
86	97,43	119,35	19 808	—	19,25	51,8
87	97,61	119,58	19 778	—	19,35	51,3
88	97,80	119,80	19 745	—	19,4	50,7
89	97,98	120,02	19 712	—	19,35	50,2
90	98,16	120,25	19 678	2,595	19,25	49,7
91	98,35	120,48	19 638	—	19,15	49,2
92	98,53	120,70	19 599	—	19,0	48,7
93	98,72	120,92	19 557	—	18,8	48,2
94	98,90	120,15	19 512	—	18,6	47,7
95	99,08	121,38	19 467	2,683	18,35	47,2
96	99,27	121,60	19 419	—	18,1	46,7
97	99,45	121,82	19 369	—	17,8	46,2
98	99,64	122,05	19 315	—	17,5	45,7
99	99,82	122,28	19 260	—	17,15	45,2
100	100,0	122,50	19 203	2,696	16,8	44,7

Плотность водных растворов азотной кислоты при 20° С

Содержание $\text{HN}_3\text{O}$			Плотность, $\text{кг/м}^3$	Содержание $\text{HNO}_3$			Плотность, $\text{кг/м}^3$
% (масс.)	г/дм <sup>3</sup>	% (мол.)		% (масс.)	г/дм <sup>3</sup>	% (мол.)	
1	10,04	0,29	1 004	52	687,4	23,64	1 322
2	20,18	0,58	1 009	53	703,7	24,38	1 328
3	30,44	0,88	1 015	54	720,1	25,13	13 335
4	40,80	1,18	1 020	55	736,3	25,90	1 339
5	51,28	1,48	1 026	56	753,1	26,68	1 345
6	61,87	1,79	1 031	57	769,8	27,48	1 351
7	72,58	2,11	1 037	58	786,5	28,30	1 356
8	83,42	2,42	1 043	59	803,2	29,15	1 361
9	94,37	2,75	10 485	60	820,0	30,02	1 367
10	105,4	3,08	1 054	61	836,9	30,90	1 372
11	116,6	3,41	1 060	62	853,7	31,81	1 377
12	127,9	3,75	1 066	63	870,5	32,74	1 382
13	139,4	4,09	1 072	64	887,4	33,70	1 387
14	150,9	4,45	1 078	65	904,3	34,68	1 391
15	162,6	4,80	1 084	66	921,3	35,69	1 396
16	174,4	5,17	1 090	67	938,3	36,73	1 400
17	186,4	5,53	10 965	68	955,3	37,79	1 405
18	198,5	5,91	1 103	69	972,3	38,89	1 409
19	210,7	6,29	1 109	70	989,4	40,02	1 413
20	223,0	6,67	1 115	71	1 006	41,16	1 418
21	235,5	7,06	11 215	72	1 024	42,35	1 422
22	248,1	7,46	1 128	73	1 041	43,59	1 426
23	260,8	7,87	1 134	74	1 058	44,88	1 430
24	273,7	8,28	1 141	75	1 075	46,16	1 434
25	286,7	8,70	1 147	76	1 093	47,52	14 375
26	299,9	9,13	1 153	77	1 110	48,90	1 441
27	313,2	9,56	11 605	78	1 127	50,34	1 445
28	326,6	10,01	1 167	79	1 144	51,82	1 449
29	340,3	10,46	1 173	80	1 162	53,36	1 452
30	364,0	10,91	1 180	81	1 179	54,93	1 456
31	367,9	11,38	1 187	82	1 196	56,57	1 459
32	381,9	11,86	1 193	83	1 214	58,27	1 462
33	396,1	12,35	1 200	84	1 231	60,03	1 466
34	410,4	12,84	1 207	85	1 248	61,84	1 469
35	424,9	13,34	1 214	86	1 266	63,72	1 472
36	439,4	13,85	12 205	87	1 283	65,68	1 475
37	454,0	14,38	1 227	88	1 300	67,71	1 477
38	468,7	14,91	1 234	89	1 317	69,82	1 480
39	483,6	15,46	1 240	90	1 334	72,02	1 483
40	498,5	16,01	1 246	91	1 351	74,30	1 485
41	513,6	16,58	1 253	92	1 368	76,68	1 487
42	528,8	17,16	1 259	93	1 385	79,16	1 489
43	544,2	17,74	1 266	94	1 402	81,75	1 491
44	559,6	18,34	1 272	95	1 419	84,45	1 493
45	575,2	18,96	1 278	96	1 435	87,28	1 495
46	591,0	19,59	1 285	97	1 452	90,24	14 975
47	606,8	20,23	1 291	98	1 471	93,34	1 501
48	622,8	20,88	1 298	99	1 491	96,59	15 055
49	639,0	21,54	1 304	100	1 513	100,00	1 513
50	655,0	22,23	1 310				
51	671,2	22,93	1 316				

Теплоемкость водных растворов азотной кислоты [в кДж/(кг·К)]

HNO <sub>3</sub> , % (масс.)	Температура, °С			
	2	20	40	60
1	4,157	4,157	4,123	4,144
2	4,094	4,102	4,073	4,102
4	3,989	3,977	3,956	4,019
6	3,880	3,893	3,889	3,935
10	3,700	3,725	3,730	3,767
15	3,517	3,516	3,562	3,600
20	3,345	3,349	3,412	3,474
25	3,211	3,265	3,290	3,349
30	3,093	3,181	3,198	3,265
35	2,977	3,098	3,114	3,223
40	2,922	3,014	3,039	3,139
45	2,855	2,930	2,968	3,056
50	2,792	2,763	2,826	2,888
55	2,717	2,763	2,826	2,888
60	2,637	2,679	2,738	2,805
65	2,541	2,595	2,633	2,679
70	2,440	2,470	2,524	2,553
75	2,336	2,386	2,403	2,428
80	2,244	2,260	2,294	2,299
85	2,156	2,177	2,181	2,219
90	2,051	2,051	2,064	2,093
95	1,909	1,926	1,930	1,926
100	1,748	1,758	1,768	1,800

Парциальные давления (в Па) паров азотной кислоты ( $p_{\text{HNO}_3}$ ), воды ( $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и общее давление ( $P$ ) над водными растворами азотной кислоты

$t, ^\circ\text{C}$	20% HNO <sub>3</sub>			25% HNO <sub>3</sub>		
	$p_{\text{HNO}_3}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$P \cdot 10^{-3}$	$p_{\text{HNO}_3}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$P \cdot 10^{-3}$
0	—	0,54	0,54	—	0,50	0,50
5	—	0,76	0,76	—	0,72	0,72
10	—	1,06	1,06	—	1,01	1,01
15	—	1,45	1,45	—	1,37	1,37
20	—	2,02	2,02	—	1,89	1,89
25	—	2,74	2,74	—	2,55	2,55
30	—	3,67	3,67	—	3,39	3,39
35	—	4,85	4,85	5,32	4,49	4,49
40	—	6,32	6,32	7,98	5,85	5,86
45	6,65	8,25	8,25	11,97	7,65	7,66
50	9,31	10,64	10,64	17,29	9,97	9,97
55	11,97	13,30	13,30	23,94	12,50	12,50
60	17,29	17,02	17,24	37,24	16,09	16,09
65	25,27	21,55	21,55	53,20	20,08	20,08
70	35,91	26,6	26,6	71,82	24,87	25,00
75	50,54	33,25	33,25	102,41	31,12	31,25

Продолжение

$t, ^\circ\text{C}$	20% $\text{HNO}_3$			25% $\text{HNO}_3$		
	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$
80	70,49	40,83	40,96	139,65	38,17	38,30
85	98,42	50,41	50,54	191,52	46,82	46,95
90	134,33	60,91	61,05	259,35	56,66	56,92
95	182,21	73,81	73,95	348,46	68,76	69,16
100	248,71	89,77	90,04	465,50	83,52	84,06
105	332,50	106,4	106,8	618,45	99,08	99,75
110	—	—	—	—	—	—
115	—	—	—	—	—	—

Продолжение

$t, ^\circ\text{C}$	30% $\text{HNO}_3$			35% $\text{HNO}_3$		
	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$
0	—	0,48	0,48	—	0,44	0,44
5	—	0,66	0,66	—	0,61	0,61
10	—	0,94	0,94	—	0,86	0,86
15	—	1,29	1,29	—	1,18	1,18
20	—	1,76	1,76	—	1,60	1,60
25	—	2,37	2,37	9,31	2,15	2,17
30	6,65	3,16	3,16	11,97	2,89	2,90
35	9,31	4,14	4,15	17,29	3,76	3,78
40	14,63	5,45	5,47	26,6	5,01	5,04
45	22,61	7,05	7,08	37,24	6,38	6,42
50	33,25	9,18	9,12	55,86	8,38	8,38
55	46,55	11,57	11,57	78,47	10,51	10,64
60	67,83	15,03	15,16	113,05	13,57	13,70
65	94,43	18,62	18,75	156,94	16,89	17,02
70	133,0	23,14	23,27	216,79	21,15	21,41
75	183,54	28,86	28,99	300,58	26,33	26,60
80	248,71	35,51	35,78	408,31	32,32	32,72
85	336,49	43,22	43,62	551,95	39,50	40,03
90	449,54	52,27	52,67	731,5	47,75	48,54
95	602,49	63,57	64,24	973,56	57,99	58,92
100	804,65	77,14	77,94	1290,1	70,49	71,82
105	1050,7	91,77	92,83	1689,1	83,92	85,65
110	—	—	—	2194,5	100,41	102,68
115	—	—	—	2872,8	119,30	122,09



t, °C	40% HNO <sub>3</sub>			45% HNO <sub>3</sub>		
	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$
0	—	0,40	0,40	—	0,35	0,35
5	—	0,56	0,56	6,65	0,48	0,48
10	—	0,77	0,77	9,31	0,66	0,68
15	9,31	1,06	1,06	13,3	0,92	0,93
20	11,97	1,44	1,45	19,95	1,25	1,26
25	15,96	1,94	1,95	30,59	1,69	1,739
30	22,61	2,59	2,62	43,89	2,25	2,29
35	33,25	3,39	3,42	63,84	2,97	3,03
40	47,88	4,47	4,52	90,44	3,99	3,99
45	69,16	5,75	5,81	127,68	5,05	5,19
50	99,75	7,45	7,55	179,55	6,58	6,76
55	138,32	9,44	9,58	243,39	8,31	8,51
60	196,84	11,97	12,24	337,82	10,64	11,04
65	272,65	15,16	15,43	461,51	13,3	13,70
70	372,40	19,02	19,42	618,45	16,76	17,42
75	505,40	23,67	24,21	824,6	21,01	21,81
80	678,3	28,99	29,65	1 083,95	25,93	26,99
85	908,39	35,64	36,57	1 423,1	31,92	33,38
90	1 197,0	43,22	44,42	1 822,1	38,84	40,70
95	1 556,1	52,40	53,99	2 367,4	47,21	49,61
100	2 061,5	63,84	65,83	3 059,0	57,19	60,25
105	2 660,0	76,21	78,87	3 883,5	69,16	73,02
110	3 418,1	91,50	94,96	4 921,0	83,12	88,05
115	4 322,5	107,73	112,12	6 118	98,42	104,54
120	—	—	—	—	—	—
125	—	—	—	—	—	—

t, °C	50% HNO <sub>3</sub>			55% HNO <sub>3</sub>			60% HNO <sub>3</sub>		
	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$
0	12,6	0,26	0,27	17,29	0,24	0,25	25,27	0,16	0,19
5	18,62	0,37	0,40	23,94	0,33	0,36	38,57	0,24	0,27
10	29,25	0,52	0,56	35,9	0,47	0,50	57,19	0,33	0,39
15	43,99	0,73	0,77	51,87	0,65	0,69	82,46	0,48	0,56
20	65,2	1,00	1,06	73,15	0,89	0,96	111,7	0,66	0,77
25	69,2	1,42	1,49	87,78	1,21	1,30	160,9	1,02	1,18
30	74,5	1,91	1,99	123,7	1,62	1,74	220,8	1,37	1,60
35	106,4	2,53	2,63	172,9	2,14	2,31	383,0	1,81	2,11
40	150,3	3,32	3,47	242,1	2,83	3,07	214,3	2,41	2,82
45	208,8	4,32	4,52	332,5	3,72	4,06	558,6	3,15	3,72
50	289,9	5,65	5,99	453,5	4,83	5,28	755,4	4,12	4,92
55	392,3	7,18	7,58	603,8	6,12	6,78	999,8	5,19	6,12
60	538,65	9,31	9,84	817,9	7,98	8,78	1 316,7	6,78	8,11
65	726,2	11,70	12,37	1 081,3	10,11	11,17	1 729,0	8,51	10,24
70	964,2	14,63	15,56	1 423,1	12,63	14,10	2 234,4	10,77	13,03

Продолжение

t, °C	50% HNO <sub>3</sub>			55% HNO <sub>3</sub>			60% HNO <sub>3</sub>		
	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$
75	1 276,8	18,35	19,68	1 848,7	15,96	17,82	2 899,4	13,57	16,50
80	1 662,2	22,61	24,21	2 493,0	19,68	22,08	3 657,5	16,76	20,48
85	2 167,9	28,06	30,19	3 059,0	24,21	27,26	4 628,4	20,75	25,40
90	2 779,7	34,31	37,11	3 910,0	29,66	33,51	5 812,1	25,53	31,39
95	3 564,4	41,89	45,49	4 960,9	36,18	41,10	7 315,0	30,99	38,30
100	4 548,6	50,94	55,46	6 251,0	44,02	50,27	9 243,5	37,90	47,08
105	5 719,0	61,5	67,30	7 780,5	53,20	61,05	11 238,5	45,88	57,19
110	7 248,5	74,48	81,79	9 709	64,50	74,21	13 699	55,46	69,16
115	8 911,0	88,44	97,36	11 970	76,47	88,44	16 758	65,83	82,46
120	11 172,0	104,40	115,58	14 530	91,10	105,73	20 748	78,47	99,22
125	—	—	—	—	—	—	24 871	93,10	117,97

Продолжение

t, °C	70% HNO <sub>3</sub>			90% HNO <sub>3</sub>			100% HNO <sub>3</sub>
	$\rho_{\text{HNO}_3} \times 10^{-3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3} \times 10^{-3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{HNO}_3}$
0	0,10	0,08	0,18	1,04	0,011	1,05	1,70
5	0,15	0,12	0,27	0,42	0,017	1,44	2,22
10	0,21	0,18	0,39	1,93	0,026	1,95	3,10
15	0,29	0,26	0,56	2,59	0,041	2,63	4,15
20	0,41	0,38	0,78	3,46	0,061	3,52	5,72
25	0,54	0,68	1,22	3,86	0,11	3,96	7,58
30	0,73	0,98	1,72	4,79	1,73	4,92	10,24
35	0,97	1,30	2,27	6,25	2,39	6,52	13,57
40	1,28	1,70	2,99	8,25	3,19	8,51	17,69
45	1,68	2,22	3,90	10,64	0,40	11,04	22,61
50	2,19	2,90	5,09	13,70	0,53	14,23	28,59
55	2,80	3,63	6,38	16,89	0,66	17,56	34,85
60	3,60	4,69	8,25	20,88	0,86	21,68	42,56
65	4,59	5,92	10,51	25,54	1,06	26,60	51,21
70	5,76	7,45	11,97	30,86	1,33	32,19	61,18
75	7,25	9,31	16,49	37,51	1,73	39,23	71,82
80	8,98	11,44	23,72	44,95	2,13	47,08	83,12
85	11,04	14,23	25,27	53,86	2,66	56,52	95,76
90	13,70	17,29	30,99	63,84	3,19	67,03	109,06
95	16,62	21,01	37,64	75,81	3,86	79,67	—
100	20,21	25,54	45,75	89,77	4,65	94,43	—
105	24,34	30,72	55,06	105,07	5,59	110,66	—
110	29,39	35,91	65,30	—	—	—	—
115	34,84	43,89	78,74	—	—	—	—
120	41,50	52,27	93,76	—	—	—	—
125	49,48	62,38	111,85	—	—	—	—

Плотность (в кг/м<sup>3</sup>) растворов H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Концентрация H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , % (масс.)	Температура, °C				
	15	25	40	60	90
0	9 991	9 971	9 922	9 832	9 718
5	10 268	10 241	10 189	10 097	9 977
10	10 553	10 523	10 468	10 373	10 247
15	10 852	10 819	10 759	10 661	10 531
20	11 165	11 129	11 065	10 963	10 829
25	11 493	11 453	11 385	11 280	11 142
30	11 837	11 794	11 721	11 611	11 472
35	12 198	12 151	12 074	11 960	11 818
40	12 577	12 527	12 444	12 326	12 183
45	12 974	12 920	12 834	12 710	12 566
50	13 391	13 334	13 242	13 114	12 969
55	13 828	13 767	13 672	13 539	13 392
60	14 287	14 223	14 122	13 985	13 836
65	14 768	14 700	14 596	14 453	14 303
70	15 271	15 200	15 092	14 945	14 792
75	15 798	15 725	15 613	15 462	15 305
80	16 350	16 275	16 159	16 003	15 843
85	16 928	16 850	16 732	16 572	16 406
90 *	17 532	17 452	17 331	17 168	16 996
95 *	18 163	18 082	17 959	17 792	17 612
100 *	18 823	18 741	18 616	18 446	18 257

\* Экстраполировано.

Плотность (в кг/м<sup>3</sup>) растворов NaCl

Концентрация NaCl, % (масс.)	Температура, °C					
	0	20	40	60	80	100
1	100 747	100 534	99 908	9 900	9 785	9 651
2	101 509	101 246	100 593	9 967	9 852	9 719
4	103 038	102 680	101 977	10 103	9 988	9 855
6	104 575	104 127	103 378	10 241	10 125	9 994
8	106 121	105 589	104 798	10 381	10 264	10 134
10	107 677	107 068	106 238	10 523	10 405	10 276
12	109 244	108 566	107 699	10 667	10 549	10 420
14	110 824	110 085	109 182	10 813	10 694	10 565
16	112 419	111 621	110 688	10 962	10 842	10 713
18	114 031	113 690	112 218	11 113	10 993	10 864
20	115 663	114 779	113 774	11 268	11 146	11 017
22	117 318	116 395	115 358	11 425	11 303	11 172
24	118 999	118 040	116 971	11 584	11 463	11 331
26	120 709	119 717	118 614	11 747	11 626	11 492

Плотность (в кг/м<sup>3</sup>) растворов NaOH

Концентрация NaOH, % (масс.)	Температура, °C					
	0	15	30	50	80	100
1	10 124	101 065	10 069	9 990	9 824	9 693
2	10 244	102 198	10 117	10 095	9 929	9 797
3	10 364	103 322	10 285	10 201	10 035	9 903
4	10 482	104 441	10 393	10 305	10 139	10 009
5	10 598	105 554	10 501	10 412	10 242	10 115
6	10 713	106 666	10 609	10 517	10 347	10 220
7	10 828	107 777	10 717	10 623	10 453	10 326
8	10 943	108 887	10 826	10 730	10 560	10 432
9	11 057	109 997	10 934	10 836	10 665	10 537
10	11 171	111 107	11 043	10 942	10 771	10 643
12	11 399	113 327	11 261	11 157	10 983	10 655
14	11 624	115 545	11 480	11 373	11 195	11 066
16	11 849	117 761	11 699	11 588	11 408	11 277
18	12 073	119 973	11 918	11 805	11 621	11 489
20	12 296	122 183	12 136	12 020	11 833	11 700
22	12 519	124 386	12 454	12 236	12 046	11 912
24	12 741	126 582	12 571	12 451	12 259	12 124
26	12 963	12 877	12 789	12 666	12 472	12 336
28	13 182	13 093	13 002	12 878	12 682	12 546
30	13 400	13 309	13 217	13 090	12 892	12 755
32	13 614	13 520	13 427	13 298	13 097	12 960
34	13 823	13 728	13 632	13 501	13 299	13 161
36	14 030	13 933	13 835	13 702	13 498	13 360
38	14 234	14 135	14 035	13 900	13 695	13 556
40	14 435	14 334	14 334	14 095	13 889	13 750
42	14 632	14 529	14 425	14 287	14 079	13 940
44	14 825	14 720	14 615	14 475	14 266	14 127
46	15 018	14 911	14 805	14 663	14 454	14 315
48	15 210	15 102	14 994	14 851	14 641	14 503
50	15 400	15 290	15 181	15 038	14 827	14 690

Плотность (в кг/м<sup>3</sup>) растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Температура раствора, °C	Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , % (масс.)							
	1	4	6	8	10	12	14	
10	10 103	10 210	10 423	10 636	10 850	11 065	11 284	11 506
20	10 086	10 190	10 398	10 606	10 816	11 029	11 244	11 463
40	10 022	10 122	10 323	10 527	10 732	10 939	11 150	11 365
50	9 979	10 078	10 287	10 478	10 681	10 888	11 097	11 310
60	9 929	10 027	10 223	10 422	10 625	10 830	11 039	11 251
70	9 874	9 970	10 165	10 364	10 565	10 770	10 978	11 189
80	9 814	9 910	10 105	10 302	10 503	10 707	10 914	11 125
90	9 750	9 847	10 042	10 241	10 441	10 644	10 850	11 059
100	9 683	9 782	9 980	10 180	10 380	10 582	10 787	10 996

1. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. М., «Химия», 1971. 444 с.
2. Атрощенко В. И., Гельперин И. И., Засорин А. П. и др. Методы расчетов по технологии связанного азота. Харьков, Изд. ХГУ, 1960. 303 с.
3. Атрощенко В. И., Алексеев А. М., Засорин А. П. и др. Курс технологии связанного азота. М., «Химия», 1969. 383 с.
4. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. М., «Химия», 1970. 494 с.
5. Атрощенко В. И. Кинетика абсорбционных процессов. Харьков, Изд. ХГУ, 1976. 132 с.
6. Атрощенко В. И., Перлов Е. И. Номограммы в технологии азотной кислоты. Л., «Химия», 1972. 111 с.
7. Бесков С. Д. Технохимические расчеты. М., «Высшая школа», 1966. 520 с.
8. Васильев В. А. Язык АЛГОЛ-68. М., «Наука», 1972. 128 с.
9. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. М., «Химия», 1972. 462 с.
10. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л., «Химия», 1977. 360 с.
11. Здановский А. Б. Галургия. Л., «Химия», 1972. 527 с.
12. Зеликин М. Б. Производство каустической соды химическим способом. М., Госхимиздат, 1961. 231 с.
13. Кафаров В. В., Витохих В. Н., Бояринов А. И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М., «Наука», 1972. 488 с.
14. Кашкаров О. Д. Графические расчеты солевых систем. Труды ВНИИГ. Л., Госхимиздат, 1960. 439 с.
15. Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З. Технология азотных удобрений. М., Госхимиздат, 1963. 392 с.
16. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., «Химия», 1972. 311 с.
17. Кочетков В. Н. Технология комплексных удобрений. М., «Химия», 1972. 200 с.
18. Лавров С. С. Введение в программирование. М., «Наука», 1977. 368 с.
19. Лебедев А. Я. Установки для денитрации и концентрирования серной кислоты. М., «Химия», 1972. 260 с.
20. Микулин Г. И., Поляков И. В. Дистилляция в производстве соды. Л., Госхимиздат, 1956. 348 с.
21. Мухленов И. П. Катализ в кипящем слое. Л., «Химия», 1971. 312 с.
22. Мухленов И. П. Расчеты химико-технологических процессов. Л., «Химия», 1976. 300 с.
23. Печковский В. В., Александрович Х. М., Пинаев Г. Ф. Технология калийных удобрений. М., «Высшая школа», 1968. 264 с.
24. Повин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. 1 и 2. Л., «Химия», 1974. 1556 с.

25. Повин М. Е. Технология минеральных удобрений. Л., «Химия», 1974. 376 с.
26. Повин М. Е., Копылев Б. А., Бельченко Г. В. и др. Расчеты по технологии неорганических веществ. М.—Л., «Химия», 1968. 640 с.
27. Повин М. Е., Мухленов И. П., Тарат Э. Я. Пенные газоочистители, теплообменники и абсорберы. Л., Госхимиздат, 1959. 122 с.
28. Попов Н. П. Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. М., «Химия», 1974. 126 с.
29. Справочник азотчика. Ч. 1 и 2. М., «Химия», 1967. 936 с.
30. Справочник сернокислотчика. М., «Химия», 1972. 715 с.
31. Терещенко Л. Я., Орехов И. И., Лаптев М. Я. Производство фосфорной и серной кислот. Л., изд. СЗПИ, 1968. 158 с.
32. Терновская А. И., Коренберг Я. Г. Обжиг серного колчедана в кипящем слое. М., «Химия», 1971. 177 с.
33. Шокин И. Н., Крашенинников С. А. Технология соды. М., «Химия», 1975. 288 с.

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Способы выражения концентрации веществ. Состав технических материалов . . . . .</b>	<b>8</b>
§ 1. Газовые смеси . . . . .	8
§ 2. Способы выражения концентраций растворов . . . . .	9
Единицы концентраций . . . . .	9
Пересчет состава раствора . . . . .	10
§ 3. Состав и характеристика твердых материалов . . . . .	15
§ 4. Разбавление и смешение растворов и других веществ . . . . .	17
<b>Глава II. Серная кислота . . . . .</b>	<b>22</b>
§ 1. Свойства серной кислоты . . . . .	22
§ 2. Получение сернистого газа . . . . .	27
Обжиг колчедана . . . . .	27
Обжиг колчедана в печи с кипящим слоем . . . . .	44
Получение сернистого газа из гипса . . . . .	47
§ 3. Контактный способ производства серной кислоты . . . . .	49
Очистка печного газа . . . . .	49
Контактное окисление сернистого газа . . . . .	60
Методика расчета контактных аппаратов . . . . .	72
Окисление сернистого газа в контактном аппарате с кипящим слоем . . . . .	75
Абсорбция серного ангидрида . . . . .	82
§ 4. Производство серной кислоты из сероводорода . . . . .	90
Сжигание сероводорода . . . . .	90
Окисление сернистого газа в присутствии водяных паров . . . . .	94
Конденсация паров серной кислоты . . . . .	96
§ 5. Нитрозный метод производства серной кислоты . . . . .	99
§ 6. Концентрирование серной кислоты . . . . .	108
<b>Глава III. Получение водорода . . . . .</b>	<b>113</b>
§ 1. Конверсия метана . . . . .	113
§ 2. Конверсия окиси углерода . . . . .	130
§ 3. Очистка газов от сероводорода, двуокиси и окиси углерода . . . . .	145
Очистка от сероводорода . . . . .	145
Очистка от двуокиси углерода . . . . .	149
Очистка от окиси углерода . . . . .	151
<b>Глава IV. Синтетический аммиак . . . . .</b>	<b>153</b>
<b>Глава V. Азотная кислота . . . . .</b>	<b>183</b>
§ 1. Окисление аммиака . . . . .	184
§ 2. Окисление окиси азота . . . . .	197

§ 3. Образование четырехоксида азота и трехоксида азота . . . . .	206
§ 4. Переработка окислов азота в азотную кислоту . . . . .	210
<b>Глава VI. Фосфорная кислота . . . . .</b>	<b>254</b>
§ 1. Экстракционная фосфорная кислота . . . . .	254
§ 2. Термическая фосфорная кислота . . . . .	295
<b>Глава VII. Минеральные удобрения . . . . .</b>	<b>314</b>
§ 1. Двойной суперфосфат . . . . .	314
§ 2. Простой суперфосфат . . . . .	342
§ 3. Аммиачная селитра . . . . .	353
§ 4. Карбамид (мочевина) . . . . .	360
§ 5. Хлористый калий . . . . .	365
§ 6. Сложные удобрения . . . . .	369
Фосфаты аммония (аммофос) . . . . .	369
Нитроаммофоска . . . . .	377
Производство комплексных удобрений азотнокислотным раз- ложением фосфатов . . . . .	385
Производство нитрофоски азотно-сернокислотным способом . . . . .	397
<b>Глава VIII. Кальцинированная и каустическая сода . . . . .</b>	<b>408</b>
§ 1. Кальцинированная сода . . . . .	408
Общие положения . . . . .	408
Очистка рассола . . . . .	411
Аммонизация рассола . . . . .	414
Карбонизация аммонизированного рассола и фильтрация бикарбоната натрия . . . . .	423
Кальцинация бикарбоната натрия . . . . .	431
Дистилляция (регенерация аммиака) . . . . .	437
Получение двуоксида углерода и извести (обжиг известняка или мела) . . . . .	447
§ 2. Каустическая сода . . . . .	455
Ферритный способ производства . . . . .	455
Известковый способ производства . . . . .	463
<b>Приложение I. Краткое описание алгоритмического языка АЛГОЛ-60 . . . . .</b>	<b>469</b>
<b>Приложение II. Единицы некоторых физических величин в системе СИ . . . . .</b>	<b>477</b>
Таблица перевода некоторых единиц физических вели- чин в систему СИ . . . . .	478
<b>Приложение III. Некоторые свойства веществ . . . . .</b>	<b>478</b>
<b>Л и т е р а т у р а . . . . .</b>	<b>492</b>



*Повин Мако Ефимович  
Копылев Борис Аронович  
Терещенко Леонид Яковлевич  
Зубов Валентин Васильевич  
Орехов Игорь Игнатьевич  
Бельченко Георгий Владимирович  
Дмитревский Борис Андреевич*

## **РАСЧЕТЫ**

**по технологии неорганических веществ**

Редактор *В. А. Станкевич*  
Техн. редактор *Э. Е. Маркова*  
Корректор *А. А. Борисенкова*  
Переплет художника *В. Н. Потехушина*

ИБ № 717

М-13644. Сдано в наб. 5/VII 1977 г. Подп. в печ. 17/XI 1977 г.  
Формат бумаги 60X90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Усл. печ л. 31,0.  
Уч.-над. л. 27,37. Тираж 13 900 экз. Вак. 356. Изд. № 276.  
Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение  
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли,  
193144, Ленинград, С-144, ул. Меховенко, 10