

## ВВЕДЕНИЕ

Основой содержания курсового и дипломного проектирования по технологии неорганических веществ является выполнение расчетов по составлению материальных и тепловых балансов, расчетов по определению размеров аппаратуры и ее конструированию. В основе этих расчетов лежат уравнения химических реакций, термодинамические подсчеты возможных выходов или скорость протекания самих реакций. Особенно важной частью дипломного проекта является определение на основе физико-химических расчетов скорости протекания процесса, размеров аппаратов или производительности проектируемых аппаратов и установок. Выбор оптимальных условий проведения реакций, обеспечивающих наилучшие технико-экономические показатели, требует глубоких знаний физической химии, химической технологии, процессов и аппаратов и других сопряженных отраслей науки и правильного использования их при проектных исследованиях.

Объем пособия не позволяет привести в нем все расчеты, необходимые для выполнения технического проекта завода, поэтому в книге даются элементарные основы методов расчетов, пользуясь которыми как схемой и направлением, можно, видоизменяя и совершенствуя технологический процесс, выполнить более глубокий по содержанию проект.

При изложении методов расчета приводятся уравнения и формулы, с помощью которых можно определять константы скоростей реакций. Одновременно приводятся справочные данные в виде диаграмм и таблиц. Все это позволяет вести проектирование, пользуясь приведенными данными и сравнительно небольшим количеством дополнительной справочной литературы.

Введение и главы V, X, XI написаны В. И. Атрошенко, глава I—А. Г. Лейбуш, главы II, III, VI, VII—А. Р. Ястребенецким, глава IV—И. И. Гельпериным, главы VIII и XIV—В. И. Конвисаром, главы IX и XIII—А. П. Засориным, глава XII написана А. Я. Крайней.

Общая редакция принадлежит В. И. Атрошенко.

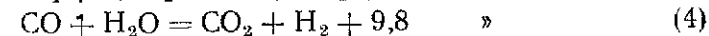
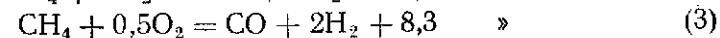
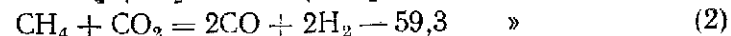
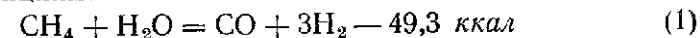
Авторский коллектив будет благодарен читателям за замечания по содержанию учебного пособия и предложения по дальнейшему его улучшению.

## ГЛАВА I

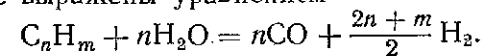
### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Метод каталитической конверсии метана и других углеводородных газов с целью получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака, спиртов и моторного топлива нашел широкое распространение в промышленности.

Окисление метана осуществляется с помощью водяного пара, двуокиси углерода или кислорода по следующим основным реакциям:



Реакции окисления гомологов метана протекают аналогично и для случая взаимодействия с водяным паром могут быть в общем виде выражены уравнением



Если требуется получить чистый водород, процесс проводится последовательно по реакциям (1) и (4). При необходимости получения смеси водорода с азотом для синтеза аммиака конверсию метана проводят двояко: двухступенчатым методом—путем превращения большей части метана по реакции (1), а затем остатка метана по реакции (3) при добавлении воздуха в количестве, обеспечивающем в конечном газе объемное отношение  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$ , или одноступенчатым методом по реакции (3) с применением воздуха, обогащенного кислородом.

Синтез метанола и высших спиртов проводят при отношении  $\text{H}_2:\text{CO}$  в исходном газе около 2, что может быть достигнуто взаимодействием метана либо со смесью водяного пара и двуокиси углерода путем комбинации реакций (1) и (2), либо по реакции (3). С технико-экономической точки зрения наиболее целесообразно проводить процесс при минимальном избытке окислителей, который на практике обычно

составляет около 100% при конверсии с водяным паром и 10—25% при конверсии с кислородом.

Конверсия углеводородных газов на большинстве промышленных установок осуществляется под давлением, близким к атмосферному, а в последние годы и при повышенном давлении — до 20–30 *атм*.

Так как дальнейшая переработка газа после конверсии метана осуществляется обычно под давлением, а реакции (1) — (3) протекают с увеличением объема, то проводя их при повышенном давлении, можно значительно сократить расход энергии на компримирование газа. Уменьшение себестоимости продукции в случае конверсии метана под давлением достигается также благодаря уменьшению объема аппаратуры и коммуникаций, сокращению количества компрессоров и лучшему использованию скрытой теплоты водяного пара, содержащегося в получаемом конвертированном газе.

Отрицательной стороной проведения процесса под повышенным давлением является смещение влево равновесия реакций (1) — (3), что вызывает необходимость проведения процесса конверсии метана при более высоких температурах.

Термодинамическое равновесие реакций (1) — (4) рассмотрено целым рядом исследователей — В. А. Каржавиным, А. Г. Лейбуш и др. Тем не менее, имеется мало данных о составе конечного газа при равновесии для конкретных исходных газовых смесей, применяемых в промышленности. Мы приводим результаты проведенных А. Г. Лейбуш расчетов положения равновесия для вышеуказанных реакций.

В качестве независимых реакций должны быть приняты во внимание реакции превращения метана (1) и (3) и реакция водяного газа (4), равновесие которой также определяет конечное состояние системы. Реакция (2) не является независимой, константа ее равновесия может быть получена как отношение констант равновесия реакций (1) и (4):

$$K_2 = \frac{K_1}{K_4} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

Ниже приведены значения констант равновесия реакций (1) — (4) при температурах 327—1127°C по наиболее точным спектроскопическим данным Россини, Вагмана, Кильпатрика и др. (табл. 1).

Из таблицы видно, что значения константы равновесия реакции (3) настолько велики, что концентрация непрореагировавшего кислорода в газовой смеси при установлении равновесия практически равна нулю.

Поэтому реакцией (3) можно пренебречь, а принимать во внимание только реакции (1) и (4), считая, что весь поданный кислород соединяется с водородом до воды:

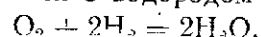


Таблица 1

| Температура, °C | $K_1$                                                                                       | $K_2$                                                                                  | $K_3$                                                                                     | $K_4$                                                                                     |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | $\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$ | $\frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}}$ | $\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}}$ | $\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$ |
| 327             | $5,058 \cdot 10^{-7}$                                                                       | $1,868 \cdot 10^{-8}$                                                                  | $2,169 \cdot 10^{12}$                                                                     | 27,08                                                                                     |
| 427             | $2,687 \cdot 10^{-4}$                                                                       | $2,978 \cdot 10^{-5}$                                                                  | $1,028 \cdot 10^{12}$                                                                     | 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                                                                                    |

Для простоты расчета все газы приняты как идеальные. Обозначим

- $\alpha$  — число молей  $\text{CH}_4$ , вступившего в реакцию по уравнению (1);
- $\beta$  — число молей  $\text{CO}$ , вступившей в реакцию по уравнению (4);
- $a$  — отношение  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$  в начальной смеси;
- $b$  — отношение  $\text{O}_2 : \text{CH}_4$  в начальной смеси;
- $c$  — отношение  $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$  в начальной смеси;
- $z$  — отношение  $\text{N}_2 : \text{CH}_4$  в начальной смеси;
- $P$  — общее давление, *атм*.

Тогда при установлении равновесия состав газовой смеси и парциальные давления отдельных ее компонентов в общем виде выразятся уравнениями, приведенными в таблице 2.

Подставляя значения парциальных давлений отдельных компонентов в уравнения для констант равновесия реакций (1) и (4), получим

$$K_1 = \frac{(a - \beta) P \cdot [(3\alpha + \beta - 2\beta) P]^3}{(1 - \alpha) P \cdot (1 + a + c + z + 2\alpha)^2 \cdot (a - \alpha - \beta + 2\beta) P}; \quad (5)$$

$$K_4 = \frac{(c + \beta) \cdot (3\alpha + \beta - 2\beta)}{(a - \beta) \cdot (a - \alpha - \beta + 2\beta)}. \quad (6)$$

Пользуясь числовыми значениями  $K_1$  и  $K_4$  и решая совместно (методом подбора) уравнения (5) и (6), можно определить для заданных условий состав конечной газовой смеси при установлении равновесия.

Результаты проведенных нами расчетов положения равновесия для обычно применяемых в промышленности исходных газовых смесей следующего состава:  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1 : 0,6$ ;  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 0,6 : 0,9$ ;  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 1 : 0,7 : 0,3 : 0,6$ ;  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 1,3 : 0,7$  в интервале

Таблица 2

| Компо-<br>ненты  | Состав газовой смеси, моли |                       | Парциальное давление<br>компонента, <i>атм</i>     |
|------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|
|                  | начальный                  | конечный              |                                                    |
| CH <sub>4</sub>  | 1                          | 1 - α                 | $\frac{1-\alpha}{1+a+v+z+2\alpha} P$               |
| H <sub>2</sub> O | <i>a</i>                   | <i>a</i> - α - β + 2δ | $\frac{a-\alpha-\beta+2\delta}{1+a+v+z+2\alpha} P$ |
| O <sub>2</sub>   | <i>b</i>                   | —                     | —                                                  |
| CO               | —                          | α - β                 | $\frac{\alpha-\beta}{1+a+v+z+2\alpha} P$           |
| CO <sub>2</sub>  | <i>v</i>                   | <i>v</i> + β          | $\frac{v+\beta}{1+a+v+z+2\alpha} P$                |
| H <sub>2</sub>   | —                          | 3α + β - 2δ           | $\frac{3\alpha+\beta-2\delta}{1+a+v+z+2\alpha} P$  |
| N <sub>2</sub>   | <i>z</i>                   | <i>z</i>              | $\frac{z}{1+a+v+z+2\alpha} P$                      |
|                  | 1 + α + β + v + z          | 1 + α + v + z + 2α    | <i>P</i>                                           |

температур 827—1027°С при давлении 1 *атм*, приведены в таблице 3.

Таблица 3

| Тем-<br>пера-<br>тура,<br>°С | Степень<br>конвер-<br>сии ме-<br>тана, α | Степень кон-<br>версии окси-<br>да углерода,<br>β | Состав сухой газовой смеси<br>при равновесии, % объемный |    |                |                 |                | Содержание<br>воды в ко-<br>нечном газе,<br>объем Н <sub>2</sub> O<br>объем<br>сухого газа |
|------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----|----------------|-----------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|                              |                                          |                                                   | CO <sub>2</sub>                                          | CO | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> |                                                                                            |

Состав исходной смеси: CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : O<sub>2</sub> = 1 : 1 : 0,6

|     |          |        |      |       |       |        |   |        |
|-----|----------|--------|------|-------|-------|--------|---|--------|
| 827 | 0,99 859 | 0,2913 | 9,44 | 22,91 | 67,61 | 0,045  | — | 0,2948 |
| 927 | 0,99 983 | 0,2454 | 8,06 | 24,78 | 67,16 | 0,0056 | — | 0,3136 |

Состав исходной смеси: CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 1 : 0,6 : 0,9

|     |          |        |      |       |       |       |       |        |
|-----|----------|--------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 827 | 0,99 859 | 0,2913 | 7,30 | 17,74 | 52,35 | 0,04  | 22,57 | 0,2282 |
| 927 | 0,99 983 | 0,2454 | 6,22 | 19,13 | 51,84 | 0,004 | 22,81 | 0,2420 |

Состав исходной смеси: CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : CO<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 1 : 0,7 : 0,3 : 0,6

|     |           |        |       |       |       |       |   |        |
|-----|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|---|--------|
| 827 | 0,99 853  | 0,0796 | 11,95 | 28,94 | 59,06 | 0,05  | — | 0,2589 |
| 927 | 0,999 831 | 0,0254 | 10,41 | 31,18 | 58,40 | 0,005 | — | 0,2799 |

Состав исходной смеси: CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : CO<sub>2</sub> = 1 : 1,3 : 0,7

|      |           |         |      |       |       |       |   |        |
|------|-----------|---------|------|-------|-------|-------|---|--------|
| 827  | 0,99 535  | —0,3686 | 7,67 | 31,59 | 60,63 | 0,11  | — | 0,1559 |
| 927  | 0,999 455 | —0,4222 | 6,50 | 33,25 | 60,24 | 0,013 | — | 0,1690 |
| 1027 | 0,999 912 | —0,4616 | 5,63 | 34,48 | 59,89 | 0,002 | — | 0,1797 |

В таблице 4 приведены данные по равновесному составу газа для исходных смесей состава CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2 и CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 4 в интервале температур 500—900° при давлении 1 *атм*, рассчитанные А. Г. Лейбуш по менее точным значениям констант равновесия реакций (1) и (4). Проверочные расчеты показали, однако, что на состав конечного газа это обстоятельство оказало лишь незначительное влияние, поэтому приведенными данными можно пользоваться для практических целей без ощутимой погрешности.

Таблица 4

| Тем-<br>пера-<br>тура,<br>°С | Степень<br>конвер-<br>сии ме-<br>тана, α | Степень<br>конверсии<br>окси-<br>да углерода,<br>β | Состав сухой газовой<br>смеси при равновесии,<br>% объемный |    |                |                 | Содержание воды<br>в конечном газе,<br>объем Н <sub>2</sub> O<br>объем сухого газа |
|------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----|----------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|                              |                                          |                                                    | CO <sub>2</sub>                                             | CO | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |                                                                                    |

Состав исходной смеси: CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2

|     |        |        |       |       |       |       |        |
|-----|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 500 | 0,3482 | 0,2919 | 12,49 | 2,41  | 57,20 | 27,90 | 0,5820 |
| 600 | 0,6465 | 0,3480 | 10,56 | 9,08  | 69,58 | 10,78 | 0,3058 |
| 700 | 0,9220 | 0,2745 | 6,78  | 16,03 | 75,26 | 1,93  | 0,1989 |
| 800 | 0,9917 | 0,2108 | 5,03  | 18,65 | 76,12 | 0,20  | 0,1905 |
| 900 | 0,9990 | 0,1700 | 4,07  | 19,89 | 76,02 | 0,02  | 0,1995 |

Состав исходной смеси: CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 4

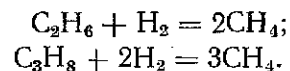
|     |          |       |       |       |       |       |        |
|-----|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 500 | 0,531    | 0,468 | 15,28 | 2,06  | 67,32 | 15,34 | 0,9802 |
| 600 | 0,862    | 0,587 | 14,08 | 6,60  | 75,99 | 3,33  | 0,6113 |
| 700 | 0,987    | 0,520 | 11,58 | 10,42 | 77,70 | 0,30  | 0,5564 |
| 800 | 0,99 882 | 0,443 | 9,98  | 12,51 | 77,48 | 0,03  | 0,5763 |
| 900 | 0,99 986 | 0,386 | 8,78  | 13,99 | 77,23 | 0,00  | 0,5962 |

Для достижения практически полной конверсии метана, как видно из таблиц, необходима температура около 800°, если к 1 объему метана добавляется 2—2,2 объема окислителей (H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> + 2O<sub>2</sub>), и около 700° при отношении CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 4.

При замене водяного пара равным количеством двуокиси углерода степень превращения метана не изменяется, сдвигается лишь равновесие реакции водяного газа (4). Для смеси исходного состава CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O : CO<sub>2</sub> = 1 : 1,3 : 0,7 величина β становится отрицательной, что означает протекание реакции (4) в обратном направлении при взаимодействии части добавляемой двуокиси углерода с образовавшимся водородом. Чем выше температура и меньше избыток окислителей, тем меньше содержание CO<sub>2</sub> и больше содержание CO в конечном газе.

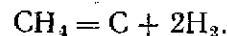
Гомологи метана (этан, пропан, бутан и др.) взаимодействуют с водяным паром при более низких температурах, чем метан, однако, в конечной газовой смеси при температурах 400—500° содержится значительное количество метана как вследствие протекания реакции (1) в обратном направлении

нии, так и вследствие гидрирования алифатических углеводородов:



Как было показано М. А. Шполянским и А. Г. Лейбуш, расчет равновесного состава газа при конверсии сложных углеводородных смесей может быть выполнен при учете только констант равновесия реакций (1) и (4).

При отсутствии катализатора скорость реакции взаимодействия метана с водяным паром очень мала, и термодинамическое равновесие в области температур 700—1050° не достигается. Для получения конвертированного газа с содержанием 0,5%  $\text{CH}_4$  без применения катализатора необходимо нагревать смесь метана с паром (1:2) до 1350—1400°. При этом, начиная с температуры 750°, наряду с реакцией (1) происходит также выделение свободного углерода вследствие термической диссоциации метана



При нагревании с водяным паром гомологов метана и непредельных углеводородов выделение углерода в отсутствие катализатора начинается при более низких температурах, чем для метана.

Применение никелевого катализатора, активированного окислами алюминия, магния, хрома и др., в интервале температур 500—800° позволяет достигнуть почти равновесного превращения метана при достаточно больших объемных скоростях. При правильном дозировании окислителей по отношению к исходным углеводородным газам выделения углерода на катализаторе не происходит.

Скорость реакции (1) на никелевом катализаторе в интервале температур 400—700° описывается уравнением А. Г. Лейбуш и М. А. Людковской:

$$-\frac{d\text{CH}_4}{dt} = K \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{10P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Зависимость константы скорости реакции от температуры для указанного интервала выражается уравнением

$$K = 1,3 \cdot 10^8 e^{-23\,000/RT} \text{ сек}^{-1}.$$

В СССР для конверсии углеводородных газов в промышленных условиях применяется никелевый катализатор, активированный окисью алюминия, марки ГИАП-3. Для получения газа с остаточным содержанием метана не более 0,5% в присутствии этого катализатора достаточно температура на выходе из промышленного конвертора метана 850°, если исходный углеводородный газ не содержит примеси сернистых

соединений. При наличии в исходном газе некоторого количества соединений серы, во избежание отравления катализатора, требуется применение соответственно более высоких температур. Срок службы катализатора ГИАП-3 в промышленных условиях превышает четыре года.

С целью получения технологического газа для синтеза аммиака в промышленности применяют две схемы каталитической конверсии углеводородных газов, различающиеся способом подвода тепла.

## ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ МЕТОД КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Схема процесса представлена на рис. 1. Природный газ из коллектора, пройдя регуляторы давления и количества, под давлением 0,7—0,8 *ати* поступает в теплообменник 1, в котором он подогревается до 380° за счет тепла газов, отходящих после конверсии окиси углерода. Из теплообменника природный газ направляется в аппарат 2, заполненный поглотителем на основе окиси цинка (ГИАП-10), который при температуре 380° практически полностью связывает сернистые соединения. Очищенный газ с содержанием сернистых соединений не более 2—3 *мг* серы на кубометр смешивается в парогазосмесителе 3 с водяным паром, предварительно нагретым до 380° в пароперегревателе 10 также за счет тепла газа после конверсии  $\text{CO}$ . Необходимое количество дозируемого пара регулируется автоматически.

Парогазовая смесь с объемным отношением пар: газ = 2,5:1 и температурой 380° поступает затем в первую ступень конверсии метана — трубчатую печь 4. При прохождении сверху вниз через никелевый катализатор, лежащий в вертикально подвешенных трубах из специальной жаропрочной стали, при температуре, постепенно возрастающей с 400 до 700°, происходит превращение метана приблизительно на 70%. Путем повышения температуры в слое катализатора до 800° (на выходе), если это требуется, можно достигнуть степени превращения метана 95—96%. Однако при наличии 2-й ступени конверсии более целесообразно проводить разложение метана в трубчатой печи только на 70%, так как это позволяет значительно увеличить производительность печи и срок службы труб, а также уменьшить удельный расход греющего газа.

Тепло, необходимое для проведения эндотермической реакции (1), подводится через стенки труб, обогреваемых снаружи дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа с воздухом. Газ, используемый для сжигания в горелках, очистке от сернистых соединений не подвергается. Температура технологического газа на выходе из трубчатой печи регулируется автоматически путем изменения количества сжигаемого в горелках газа.

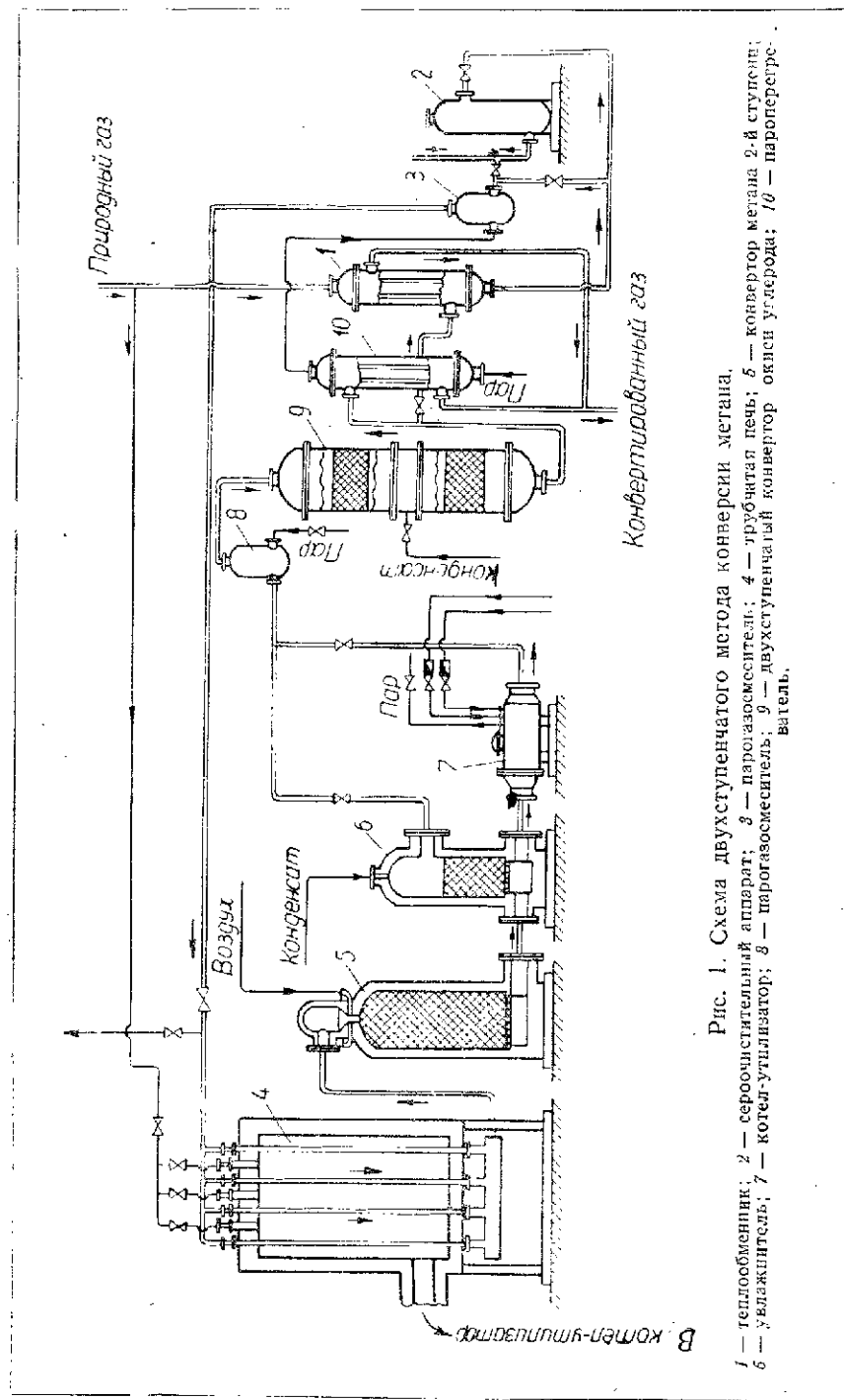


Рис. 1. Схема двухступенчатого метода конверсии метана.  
1 — теплообменник; 2 — сероочищающий аппарат; 3 — парогазомеситель; 4 — трубчатая печь; 5 — конвертор метана 2-й ступени; 6 — увлажнитель; 7 — котел-утилизатор; 8 — парогазомеситель; 9 — двухступенчатый конвертор окиси углерода; 10 — пароперегреватель.

Дымовые газы выходят из трубчатой печи с температурой  $800^{\circ}$  и поступают в котел-утилизатор, в котором получается пар давлением  $40 \text{ атм}$ . Газ после трубчатой печи поступает в конвертор метана 2-й ступени 5, также заполненный никелевым катализатором. Сюда добавляется воздух, и за счет сжигания части газа температура поднимается до  $850\text{--}1000^{\circ}$ . Остаточный метан практически полностью взаимодействует с водяным паром. Количество подаваемого воздуха с помощью регулятора соотношения поддерживается постоянным для обеспечения в конечном газе отношения  $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$ . Во избежание образования взрывных смесей или зауглероживания никелевого катализатора при внезапном прекращении поступления одного из компонентов реакций (природный газ, водяной пар, воздух) предусматривается автоматическое отсечение подачи всех других компонентов.

Конвертированный газ с температурой около  $850^{\circ}$  поступает затем в котел-утилизатор 7, где часть тепла газа используется для получения пара. После этого газ с температурой  $400^{\circ}$  поступает на конверсию окиси углерода. Для регулирования этой температуры установлен увлажнитель 6, через который в случае необходимости может быть пропущена часть газа после конвертора метана, минуя котел-утилизатор. В увлажнитель впрыскивается водяной конденсат, при испарении которого происходит снижение температуры газа и дополнительное насыщение его парами воды. Количество впрыскиваемого конденсата регулируется автоматически по температуре газа, поступающего на конверсию  $\text{CO}$ .

Двухступенчатый конвертор окиси углерода 9 заполнен железохромовым катализатором. Постоянная температура на выходе из конвертора  $\text{CO}$  (около  $410^{\circ}$ ) регулируется подачей конденсата в испаритель между двумя ступенями конверсии. Конвертированный газ после конверсии окиси углерода проходит двумя параллельными потоками через теплообменник 1 и пароперегреватель 10, в которых он отдает свое тепло природному газу и пару, идущим на конверсию. Далее конвертированный газ окончательно охлаждается и, после очистки от  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  обычными методами, используется для синтеза аммиака.

Трубчатая печь радиантного типа состоит из 66 вертикально подвешенных труб диаметром  $168 \times 8 \text{ мм}$ , высотой 8 м, изготовленных из специальной жаропрочной стали (например, 20% Ni, 25% Cr). Печь состоит из трех секций, в каждой секции два ряда труб по 11 в каждом ряду. Общий вес труб около 18 т. Горелки для сжигания газа с воздухом (15 штук) расположены в своде печи между двумя рядами труб. Дымовые газы отводятся снизу печи. Производительность одной печи — около  $3000 \text{ м}^3/\text{час}$  природного газа, поступающего на конверсию. Объем катализатора в трубах  $7,5 \text{ м}^3$ .

В зарубежной промышленности в настоящее время применяют трубчатые печи усовершенствованной конструкции. Реакционные трубы составлены из двух труб. Катализатор закладывается в кольцевое сечение, образованное наружной трубой диаметром 170—200 мм, обогреваемой дымовыми газами, и внутренней трубой диаметром 50—60 мм. Горелки установлены внизу печи. Исходная реакционная смесь проходит через катализатор сверху вниз. Конвертированный газ проходит по внутренней трубе снизу вверх, отдавая свое тепло реагирующей смеси, и выходит из трубы через верхний патрубок. Улучшение условий теплопередачи, возможность повышения температуры в слое катализатора без повышения температуры стенок труб позволяют увеличить приблизительно в 1,5 раза производительность печи, значительно уменьшить удельное количество специальной жаропрочной стали, затрачиваемой на изготовление труб, и повысить степень конверсии метана.

### Материально-тепловые расчеты

#### Трубчатая печь

Расчеты ведем на 100 м<sup>3</sup> поступающего на конверсию природного газа Шебелинского месторождения, следующего состава (% объемный):

| CO  | 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> | Выше C <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> |
|-----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------|----------------|
| 0,1 | 92,5            | 4,2                           | 0,9                           | 0,4                            | 0,5                 | 1,4            |

Углеводороды выше C<sub>4</sub> принимаем за пентан (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>).

#### Исходные данные

Объемное отношение пар: газ на входе 2,5:1. Содержание CH<sub>4</sub> в сухом газе на выходе 10%. Гомологи метана разлагаются нацело. Температура парогазовой смеси на входе 380°. Температура парогазовой смеси на выходе 700°. Температура дымовых газов на выходе 800°.

Соотношение между содержанием CO и CO<sub>2</sub> в выходящем газе соответствует, как это установлено на практике, состоянию равновесия реакции (4) при температуре 700°.

Обозначим (в м<sup>3</sup>)

V — объем сухого газа на выходе;

a — содержание CO<sub>2</sub> в выходящем газе;

b — содержание CO в выходящем газе;

e — содержание H<sub>2</sub> в выходящем газе;

z — количество водяного пара, вступившего в реакцию с углеводородами;

x — количество сжигаемого в печи природного газа.

Составляем балансовые уравнения по каждому элементу во влажном исходном и конечном газах.

#### Баланс по углероду

$$0,1 + 92,5 + 4,2 \cdot 2 + 0,9 \cdot 3 + 0,4 \cdot 4 + 0,5 \cdot 5 = a + b + 0,1V;$$

$$107,8 = a + b + 0,1V. \quad (7)$$

#### Баланс по водороду

$$92,5 \cdot 2 + 4,2 \cdot 3 + 0,9 \cdot 4 + 0,4 \cdot 5 + 0,5 \cdot 6 + 250 = e + 0,1V \cdot 2 + (250 - z); \quad z = e + 0,2V - 206,2. \quad (8)$$

#### Баланс по кислороду

$$0,1 + 0,5 \cdot 250 = a + 0,5b + 0,5(250 - z);$$

$$0,1 = a + 0,5b - 0,5z. \quad (9)$$

Объем сухого газа на выходе:

$$V = a + b + e + 0,1V + 1,4; \quad -1,4 = a + b + e - 0,9V. \quad (10)$$

Равновесие реакции водяного газа при 700°.

$$K_4 = \frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O} = \frac{a \cdot e}{b(250 - z)} = 1,54. \quad (6)$$

Определяем значение e путем вычитания уравнения (10) из уравнения (7):

$$e = V - 109,2. \quad (11)$$

Подставляя найденное значение e в уравнение (8), получим

$$z = 1,2V - 315. \quad (12)$$

Решая совместно уравнения (7) и (9), имеем

$$107,7 = 0,5b + 0,1V + 0,5z.$$

Подставляя сюда значение z из уравнения (12), получаем

$$b = 530,4 - 1,4V. \quad (13)$$

После подстановки в уравнение (10) значений b из уравнения (13) и e из уравнения (11) получаем

$$a = 1,3V - 422,6. \quad (14)$$

Подставляем в уравнение (6) значения a из уравнения (14), e из уравнения (11), b из уравнения (13), z из уравнения (12) и получаем

$$\frac{(1,3V - 422,6) \cdot (V - 109,2)}{(530,4 - 1,4V) \cdot (250 - 1,2V + 315)} = 1,54,$$

откуда  $V = 351,7 \text{ м}^3$ .

Подставляя найденное значение V в уравнения (11) — (14), определяем количества всех компонентов конвертированного газа:

$$a = 34,6 \text{ м}^3; \quad b = 38,0 \text{ м}^3; \quad e = 242,5 \text{ м}^3; \quad z = 107 \text{ м}^3.$$

Количество и состав газа после трубчатой печи приводятся в таблице 5.

Таблица 5

| Компоненты       | Влажный газ |            | Сухой газ |            |
|------------------|-------------|------------|-----------|------------|
|                  | м³          | % объемный | м³        | % объемный |
| CO <sub>2</sub>  | 34,6        | 6,99       | 34,6      | 9,84       |
| CO               | 38,0        | 7,68       | 38,0      | 10,81      |
| H <sub>2</sub>   | 242,5       | 49,02      | 242,5     | 68,95      |
| CH <sub>4</sub>  | 35,2        | 7,12       | 35,2      | 10,00      |
| N <sub>2</sub>   | 1,4         | 0,28       | 1,4       | 0,40       |
| H <sub>2</sub> O | 143,0       | 28,91      | —         | —          |
|                  | 494,7       | 100,00     | 351,7     | 100,00     |

Отношение пар: газ на выходе из печи:

$$\frac{143,0}{351,7} = 0,4066.$$

Степень конверсии метана (по C<sub>1</sub>):

$$\frac{(107,7 - 35,2) 100}{107,7} = 67,3\%.$$

Тепловой баланс трубчатой печи

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6.$$

- Q<sub>1</sub> — физическое тепло парогазовой смеси, поступающей в печь;  
 Q<sub>2</sub> — тепло, выделяющееся при сжигании x м³ природного газа;  
 Q<sub>3</sub> — расход тепла на реакции;  
 Q<sub>4</sub> — физическое тепло конвертированного газа на выходе из печи;  
 Q<sub>5</sub> — физическое тепло дымовых газов на выходе из печи;  
 Q<sub>6</sub> — потери тепла в окружающую среду.

Приход тепла

$$Q_1 = 100 \cdot 0,47 \cdot 380 + 250 \cdot 0,373 \cdot 380 = 53200 \text{ ккал.}$$

0,47 — средняя теплоемкость природного газа от 0 до 380°, ккал/м³, °C;

0,373 — средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 380°, ккал/м³, °C.

Для определения теплотворной способности природного газа принимаем следующие значения теплотворной способности отдельных углеводородов (ккал/м³): CH<sub>4</sub> — 8560, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — 15230, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> — 21740, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> — 28340, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> — 34890.

Низшая теплотворная способность 1 м³ природного газа:  
 0,925 · 8560 + 0,042 · 15230 + 0,009 · 21740 + 0,004 · 28340 +  
 + 0,005 · 34890 = 9040 ккал.

Температуру природного газа и воздуха, поступающих на сжигание, принимаем равной 0°.

$$Q_2 = 9040x \text{ ккал.}$$

Всего в приходе 53200 + 9040x ккал.

Расход тепла

Тепловой эффект реакции, согласно закону Гесса, может быть определен из разности

$$Q_3 = \Sigma Q_{\text{кон.}} - \Sigma Q_{\text{нач.}}$$

ΣQ<sub>кон.</sub> — сумма (алгебраическая) теплот образования соединений в конечной газовой смеси;

ΣQ<sub>нач.</sub> — сумма (алгебраическая) теплот образования соединений в исходной газовой смеси.

Принимаем следующие значения теплот образования соединений при 0° (ΔH):

|             |                               |                               |                                |                                |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Соединение  | CO <sub>2</sub>               | CO                            | H <sub>2</sub> O               | CH <sub>4</sub>                |
| ΔH, ккал/м³ | +4200                         | +1180                         | +2580                          | +790                           |
| Соединение  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
| ΔH, ккал/м³ | +880                          | +1080                         | +1310                          | +1520                          |

$$Q_3 = 34,6 \cdot 4200 + 38 \cdot 1180 + 35,2 \cdot 790 + 143 \cdot 2580 -$$

$$- 0,1 \cdot 4200 - 92,5 \cdot 790 - 4,2 \cdot 880 - 0,9 \cdot 1080 - 0,4 \cdot 1310 -$$

$$- 0,5 \cdot 1520 - 250 \cdot 2580 = -137500 \text{ ккал;}$$

Q<sub>4</sub> = 494,7 · 0,37 · 700 = 128100 ккал (0,37 — средняя теплоемкость влажного конечного газа от 0 до 700°).

Для вычисления Q<sub>5</sub> определяем количество и состав дымовых газов при сжигании 1 м³ природного газа до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Теоретический расход кислорода на сжигание:

$$0,925 \cdot 2 + 0,042 \cdot 3,5 + 0,009 \cdot 5 + 0,004 \cdot 6,5 +$$

$$+ 0,005 \cdot 8 = 2,11 \text{ м}^3.$$

Расход воздуха на сжигание при коэффициенте избытка его α = 1,25:

$$\frac{2,11 \cdot 1,25}{0,21} = 12,55 \text{ м}^3,$$

в том числе N<sub>2</sub> = 12,55 · 0,79 = 9,91 м³, O<sub>2</sub> = 12,55 · 0,21 = 2,64 м³.

Количество водяных паров, вносимых воздухом при 20°:

$$12,55 \cdot 0,0214 = 0,27 \text{ м}^3,$$

где 0,0214 — влажность воздуха при 20°.

Количество и состав дымовых газов, образующихся при сжигании  $1 \text{ м}^3$  природного газа при  $\alpha = 1,25$ :

| Компонент    | $\text{CO}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{N}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Всего |
|--------------|---------------|--------------|--------------|----------------------|-------|
| $\text{м}^3$ | 1,078         | 0,53         | 9,91         | 2,332                | 13,85 |
| % объемный   | 7,8           | 3,8          | 71,6         | 16,8                 | 100,0 |

Количество дымовых газов при сжигании  $x \text{ м}^3$  природного газа  $= 13,85x \text{ м}^3$ . Средняя теплоемкость дымовых газов от 0 до  $800^\circ = 0,355 \text{ ккал/м}^3$ .

$$Q_5 = 13,85x \cdot 0,355 \cdot 800 = 3933x \text{ ккал.}$$

Потери тепла в окружающую среду  $Q_6$  принимаем по практическим данным равными 17 000 ккал на  $100 \text{ м}^3$  конвертируемого природного газа.

Общий расход тепла:

$$137\,500 + 128\,100 + 3933x + 17\,000 = 282\,600 + 3933x \text{ ккал.}$$

Уравнение теплового баланса печи:

$$53\,200 + 9040x = 282\,600 + 3933x,$$

откуда  $x = 44,9 \text{ м}^3$ .

Из сводной таблицы 6 теплового баланса трубчатой печи видно, что все количество потребляемого тепла на 88% удовлетворяется за счет тепла сжигания природного газа.

Таблица 6

| Приход тепла                                                                   |         |       | Расход тепла                                                               |         |       |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|----------------------------------------------------------------------------|---------|-------|
| Наименование статьи                                                            | ккал    | %     | Наименование статьи                                                        | ккал    | %     |
| Физическое тепло парогазовой смеси, поступающей в печь при $380^\circ$         | 53 200  | 11,6  | На реакции углеводородов с водяным паром                                   | 137 500 | 30,0  |
| Тепло, выделяющееся при сжигании $44,9 \text{ м}^3$ природного газа с воздухом | 406 000 | 88,4  | Физическое тепло выходящего из печи конвертированного газа при $700^\circ$ | 128 100 | 27,9  |
|                                                                                |         |       | Физическое тепло выходящих из печи дымовых газов при $800^\circ$           | 176 600 | 38,4  |
|                                                                                |         |       | Потери тепла в окружающую среду                                            | 17 000  | 3,7   |
|                                                                                | 459 200 | 100,0 |                                                                            | 459 200 | 100,0 |

## Конвертор метана 2-й ступени

### Исходные данные

Температура поступающей парогазовой смеси (с учетом охлаждения в трубопроводе)  $685^\circ$ . Отношение  $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2}$  на выходе  $= \frac{3,1}{1}$ . Температура газа на выходе из конвертора  $850^\circ$ . Содержание метана в сухом газе на выходе 0,5%. Температура вводимого в конвертор воздуха  $50^\circ$ . Соотношение между содержанием CO и  $\text{CO}_2$  в конечном газе соответствует состоянию равновесия реакции (4) при  $850^\circ$ .

Обозначим

$V$  — объем сухого газа на выходе,  $\text{м}^3$ ;  $a$  — содержание  $\text{CO}_2$  в выходящем газе,  $\text{м}^3$ ;  $b$  — содержание CO в выходящем газе,  $\text{м}^3$ ;  $v$  — содержание  $\text{H}_2$  в выходящем газе,  $\text{м}^3$ ;  $z$  — количество водяного пара, вступившего в реакцию с метаном, минус количество водяного пара, образовавшегося при сгорании водорода,  $\text{м}^3$ ;  $y$  — расход воздуха,  $\text{м}^3$ .

### Материальный баланс

Расчеты ведем на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа, поступающего в конвертор метана 2-й ступени.

Составляем балансовые уравнения по каждому элементу во влажном исходном и конечном газах.

### Баланс по углероду

$$9,84 + 10,81 + 10 = a + b + 0,005V;$$

$$30,65 = a + b + 0,005V. \quad (15)$$

### Баланс по водороду

$$68,95 + 10 \cdot 2 + 40,66 = v + 0,005V \cdot 2 + (40,66 - z);$$

$$88,85 = v + 0,01V - z. \quad (16)$$

### Баланс по кислороду

$$9,84 + 0,5 \cdot 10,81 + 0,5 \cdot 40,66 + 0,21y = a + 0,5b + 0,5 \cdot (40,66 - z);$$

$$15,25 = a + 0,5b - 0,5z - 0,21y. \quad (17)$$

Общий объем сухого газа на выходе из конвертора:

$$V = a + b + v + 0,005V + 0,4 + 0,79y; \quad (18)$$

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + v}{0,4 + 0,79y} = 3,1. \quad (19)$$

Уравнение равновесия реакции водяного газа при 850°:

$$K_4 = \frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{a \cdot e}{b(40,66 - z)} = 0,87. \quad (6)$$

Путем вычитания уравнения (18) из уравнения (15) получаем

$$V = 31,05 + e + 0,79y. \quad (20)$$

Определяем значение  $b$  из уравнения (19):

$$b = 1,24 - e + 2,45y. \quad (21)$$

Путем подстановки в уравнение (15) значений  $b$  из уравнения (21) и  $V$  из уравнения (20), получим

$$a = 29,255 + 0,995e - 2,454y. \quad (22)$$

Подставляя в уравнение (16) значение  $V$  из уравнения (20), получаем

$$z = 1,01e + 0,0079y - 88,64. \quad (23)$$

После подстановки найденных значений  $a$ ,  $b$  и  $z$  в уравнение (17) находим

$$y = 40,85 - 0,00693e. \quad (24)$$

Аналогичным путем, подставляя значения  $a$ ,  $b$ ,  $z$  и  $y$  в уравнение (6), находим

$$e = 80,26.$$

Далее, подставляя полученное значение  $e$  в уравнения (21) — (24), определяем количества всех компонентов конвертированного газа:

$$a = 10,25 \text{ м}^3; b = 19,69 \text{ м}^3; z = -7,26 \text{ м}^3; y = 40,29 \text{ м}^3.$$

Отрицательное значение величины  $z$  означает, что количество водяного пара, образовавшегося при сжигании водорода, превышает расход пара на реакцию с метаном.

Количество и состав газа после конвертора метана 2-й ступени приводятся в таблице 7.

Таблица 7

| Компоненты       | Влажный газ    |            | Сухой газ      |            |
|------------------|----------------|------------|----------------|------------|
|                  | м <sup>3</sup> | % объемный | м <sup>3</sup> | % объемный |
| CO <sub>2</sub>  | 10,25          | 5,36       | 10,25          | 7,16       |
| CO               | 19,69          | 10,31      | 19,69          | 13,76      |
| H <sub>2</sub>   | 80,26          | 42,00      | 80,26          | 56,07      |
| CH <sub>4</sub>  | 0,72           | 0,38       | 0,72           | 0,50       |
| N <sub>2</sub>   | 32,23          | 16,87      | 32,23          | 22,51      |
| H <sub>2</sub> O | 47,92          | 25,08      | —              | —          |
|                  | 191,07         | 100,0      | 143,15         | 100,0      |

Отношение пар: газ на выходе из конвертора метана 2-й ступени:

$$\frac{47,92}{143,15} = 0,3348.$$

Степень конверсии метана (от содержания C<sub>1</sub> в природном газе):

$$\frac{(107,7 - 0,72) 100}{107,7} = 99,3\%.$$

Тепловой баланс конвертора метана  
2-й ступени

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5.$$

$Q_1$  — физическое тепло входящей парогазовой смеси;  
 $Q_2$  — тепло реакции при 0°;  
 $Q_3$  — физическое тепло подводимого воздуха;  
 $Q_4$  — физическое тепло выходящей парогазовой смеси;  
 $Q_5$  — потери тепла в окружающую среду.

Приход тепла

$Q_1 = 100 \cdot 0,358 \cdot 685 + 40,7 \cdot 0,391 \cdot 685 = 35400 \text{ ккал},$   
 0,358 — средняя теплоемкость сухой газовой смеси от 0 до 685°, ккал/м<sup>3</sup>, °C;  
 0,391 — средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 685°, ккал/м<sup>3</sup>, °C.

Тепловой эффект реакций определяем из разности

$$Q_2 = \Sigma Q_{\text{кон.}} - \Sigma Q_{\text{нач.}}$$

$$Q_2 = 10,25 \cdot 4200 + 19,69 \cdot 1180 + 0,72 \cdot 790 + 47,92 \cdot 2580 - \\ - 9,84 \cdot 4200 - 10,81 \cdot 1180 - 10 \cdot 790 - \\ - 40,66 \cdot 2580 = + 23600 \text{ ккал};$$

$$Q_3 = 40,3 \cdot 0,31 \cdot 50 = 600 \text{ ккал}.$$

Всего в приходе: 35400 + 23600 + 600 = 59600 ккал.

Расход тепла

$Q_4 = 191,07 \cdot 0,354 \cdot 850 = 57500 \text{ ккал},$   
 0,354 — средняя теплоемкость парогазовой смеси от 0 до 850° ккал/м<sup>3</sup>, °C.

Потери тепла в окружающую среду ( $Q_5$ ) принимаем по практическим данным равными 2100 ккал на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, поступающего в конвертор метана 2-й ступени.

Всего в расходе: 57500 + 2100 = 59600 ккал.

Тепловой баланс конвертора приведен в таблице 8.

Таблица 8

| Приход тепла                                         |        |       | Расход тепла                                         |        |       |
|------------------------------------------------------|--------|-------|------------------------------------------------------|--------|-------|
| Наименование статьи                                  | ккал   | %     | Наименование статьи                                  | ккал   | %     |
| Физическое тепло входящей парогазовой смеси при 685° | 35 400 | 59,4  | Физическое тепло входящей парогазовой смеси при 850° | 57 500 | 96,5  |
| Тепловой эффект реакций                              | 23 600 | 39,6  | Потери тепла в окружающую среду                      | 2100   | 3,5   |
| Тепло, вносимое воздухом                             | 600    | 1,0   |                                                      |        |       |
|                                                      | 59 600 | 100,0 |                                                      | 59 600 | 100,0 |

Конвертор окиси углерода

Материальный баланс

Расчет ведем на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, поступающего на конверсию СО (см. табл. 7).

Исходные данные

Температура парогазовой смеси перед конвертором 400°. Температура парогазовой смеси после конвертора 410°. Содержание СО в сухом газе на выходе из конвертора 4%.

Количество СО, выраженное в м<sup>3</sup> (х) определится из уравнения

$$\frac{x}{100 + (13,76 - x)} = 0,04,$$

откуда  $x = 4,37$  м<sup>3</sup>.

Прореагировало СО:  $13,76 - 4,37 = 9,39$  м<sup>3</sup>.

Примем степень конверсии СО равной 95% от равновесия и определим необходимое количество водяного пара на выходе из конвертора ( $V_{H_2O}$ ).

Количество СО, реагирующей при равновесии:

$$\frac{9,39}{0,95} = 9,88 \text{ м}^3.$$

Составляем уравнение константы равновесия для реакции (4):

$$\frac{(7,16 + 9,88) \cdot (56,07 + 9,88)}{(13,76 - 9,88) \cdot V_{H_2O}} = 10,5,$$

где 10,5 — значение константы равновесия реакции (4) при температуре 410°.

Отсюда  $V_{H_2O} = 27,62$  м<sup>3</sup>.

Для съема тепла реакции конверсии СО с целью достижения более полного ее превращения в испаритель после 1-й ступени конверсии вырываются водяной конденсат. Количество водяного пара, образующегося при испарении конденсата, по предварительным расчетам составляет около 4 м<sup>3</sup>. Следовательно, количество водяного пара в газе перед конвертором СО должно составить

$$27,62 + 9,39 - 4 = 33 \text{ м}^3,$$

то есть добавления пара к газу после конверсии метана не требуется.

Количество и состав газа после конверсии СО приводятся в таблице 9.

Таблица 9

| Компоненты       | Влажный газ    |        | Сухой газ      |        |
|------------------|----------------|--------|----------------|--------|
|                  | м <sup>3</sup> | %      | м <sup>3</sup> | %      |
| CO <sub>2</sub>  | 16,55          | 12,08  | 16,55          | 15,13  |
| CO               | 4,37           | 3,19   | 4,37           | 4,00   |
| H <sub>2</sub>   | 65,46          | 47,78  | 65,46          | 59,84  |
| CH <sub>4</sub>  | 0,50           | 0,36   | 0,50           | 0,46   |
| N <sub>2</sub>   | 22,51          | 16,43  | 22,51          | 20,57  |
| H <sub>2</sub> O | 27,62          | 20,16  | —              | —      |
|                  | 137,01         | 100,00 | 109,39         | 100,00 |

Отношение пар : газ на выходе из конвертора СО:

$$\frac{27,62}{109,39} = 0,252.$$

Ниже, в таблице 10, представлен сводный газовый баланс по всем стадиям производства сырого технологического газа, выведенный на 100 м<sup>3</sup> природного газа и на 1 т аммиака.

Учитывая, что в дальнейших стадиях подготовки газа и синтезе аммиака теряется около 12% водорода, мы приняли расход водорода на 1 т аммиака равным

$$1980 \cdot 1,12 = 2218 \text{ м}^3,$$

считая на водород, содержащийся в газе после конверсии окиси углерода.

Расчет основных аппаратов

При производительности завода 150 000 т аммиака в год, из расчета 8400 рабочих часов в году, средняя часовая производительность завода составит

$$\frac{150\,000}{8400} = 17,86 \text{ т аммиака}.$$

Таблица 10

| Компоненты                     | Природный газ, м³          |                            | Газ после трубчатой печи |       | Газ после конверсии метана 2-й ступени |       | Газ после конверсии окиси углерода |       |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|-------|----------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
|                                | На технологический процесс | На обогрев трубчатых печей | м³                       | %     | м³                                     | %     | м³                                 | %     |
| CO <sub>2</sub>                | 0,1                        | 0,0                        | 34,6                     | 9,84  | 36,0                                   | 7,16  | 83,3                               | 15,13 |
| CO                             | —                          | —                          | 38,0                     | 10,81 | 69,3                                   | 13,76 | 22,0                               | 4,00  |
| H <sub>2</sub>                 | —                          | —                          | 242,5                    | 68,95 | 282,3                                  | 56,07 | 329,6                              | 59,84 |
| CH <sub>4</sub>                | 92,5                       | 41,6                       | 35,2                     | 10,00 | 2,5                                    | 0,50  | 2,5                                | 0,46  |
| N <sub>2</sub>                 | 1,4                        | 0,6                        | 1,4                      | 0,40  | 113,4                                  | 22,51 | 113,4                              | 20,57 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 4,2                        | 1,9                        | —                        | —     | —                                      | —     | —                                  | —     |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 0,9                        | 0,4                        | —                        | —     | —                                      | —     | —                                  | —     |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,4                        | 0,2                        | —                        | —     | —                                      | —     | —                                  | —     |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 0,5                        | 0,3                        | —                        | —     | —                                      | —     | —                                  | —     |
| Всего:                         | 100,0                      | 45,0                       | 351,7                    | 100,0 | 503,5                                  | 100,0 | 550,8                              | 100,0 |
| На 1 м NH <sub>3</sub>         | 673                        | 303                        | 2367                     |       | 3388                                   |       | 3707                               |       |

## Трубчатая печь.

Для принятой конструкции трубчатой печи допустимое тепловое напряжение стенок реакционных труб по практическим данным составляет до 35 000 ккал/м² час, а объемная скорость — около 400 час⁻¹. При общем количестве катализатора в 66 трубах 7,5 м³ производительность печи составит  $400 \cdot 7,5 = 3000 \text{ м}^3/\text{час}$  природного газа.

Расход греющего газа:  $3000 \cdot 0,45 = 1350 \text{ м}^3/\text{час}$ .

Количество тепла, передаваемого через стенки труб (см. таблицу теплового баланса),

$$(137\,500 + 128\,100 - 55\,200) \cdot 30 = 6\,312\,000 \text{ ккал/час.}$$

Общая поверхность стенок реакционных труб при среднем диаметре их 0,16 м и рабочей высоте 6,3 м

$$3,14 \cdot 0,16 \cdot 6,3 \cdot 66 = 208,9 \text{ м}^2.$$

Тепловое напряжение стенок труб

$$\frac{6\,312\,000}{208,9} = 30\,200 \text{ ккал/м}^2 \text{ час.}$$

Принимаем в установке четыре трубчатые печи, каждая производительностью 4,5 т аммиака в час.

## Конвертор метана 2-й ступени

Объемную скорость по практическим данным принимаем равной 1100, считая на объем сухого газа на выходе из конвертора.

## Необходимый объем катализатора

$$\frac{3388 \cdot 4,5}{1100} = 14 \text{ м}^3.$$

Принимаем к установке конвертор метана шахтного типа из углеродистой стали, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. Внутренний диаметр конвертора 2,8 м, высота слоя катализатора 2,3 м.

При толщине футеровки 0,5 м диаметр стального цилиндрического кожуха составит 3,8 м. Высота конвертора — около 8 м.

Всего устанавливается 4 конвертора.

## Конвертор окиси углерода

Объемную скорость принимаем равной 400 час⁻¹, считая на сухой газ, поступающий на конверсию CO.

Необходимый объем катализатора

$$\frac{503,5 \cdot 30}{400} = 38 \text{ м}^3.$$

Принимаем к установке конвертор внутренним диаметром 3,6 м с объемом катализатора 38 м³.

Всего устанавливается четыре конвертора.

## Аппарат для очистки природного газа от соединений серы

Объемную скорость по природному газу принимаем равной 300.

Необходимый объем поглотителя

$$\frac{3000}{300} = 10 \text{ м}^3.$$

Принимаем четыре сероочистных аппарата диаметром 2 м, высотой 10 м с объемом поглотителя в каждом аппарате 10 м³.

## ОДНОСТУПЕНЧАТЫЙ МЕТОД КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Технологическая схема каталитической конверсии метана со смесью водяного пара и кислорода по методу, разработанному Государственным институтом азотной промышленности, представлена на рис. 2.

Природный газ под давлением 0,7—0,8 атм проходит через сатурационную башню 1, орошаемую горячей водой (температура 83°), в результате чего он насыщается парами воды до отношения пар : газ = 0,4 : 1. Затем после добавления водяного пара до отношения пар : газ = 1,1 : 1 смесь подогревается в теплообменнике 2 до температуры 500—600° и поступает в смеситель 4. Если требуется получить безазотистый технологический газ, в смеситель добавляют чистый кислород, в случае же



отвращается воспламенение газа в объеме и исключается образование сажи.

Как показала практика промышленной эксплуатации, экзотермические реакции взаимодействия метана с кислородом на высокоактивном никелевом катализаторе протекают с большой скоростью и в основном заканчиваются после прохождения газа через слой катализатора высотой 0,1—0,2 м. Так как одновременно с экзотермическими реакциями (3) и полного сгорания части метана до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  протекают и эндотермические реакции (1) и (2), то максимальная температура, развивающаяся в начальном слое катализатора, обычно не превышает  $1000^\circ$ .

На выходе из конвертора для получения газа с содержанием метана не более 0,5% необходимо поддерживать температуру  $850^\circ$ , если в природном газе содержится не более 10 мг серы на кубометр газа. При большем содержании серы в газе отравления катализатора в данном методе можно избежать путем соответствующего повышения температуры на выходе из конвертора, что, однако, сопряжено с увеличением расхода кислорода.

Если удаление остатков окиси углерода из газа после конверсии  $\text{CO}$  осуществляется не медно-аммиачным раствором, а промывкой жидким азотом под давлением 12—28 атм, то нет смысла добиваться полного превращения метана. В этом случае целесообразно осуществить процесс при более низкой температуре ( $\sim 750^\circ$ ), что позволит снизить расход кислорода и газа. Остающийся метан ( $\sim 2\%$ ) наряду с окисью углерода и аргоном будет полностью удален при промывке жидким азотом.

Так как при этом в газ вводится и потребное для синтеза аммиака количество азота, то конверсию метана необходимо проводить с чистым кислородом, без добавления воздуха. Несмотря на перерасход чистого кислорода (ибо при этом не используется кислород воздуха), такой метод конверсии оказывается экономически целесообразным благодаря высокой чистоте получаемой азото-водородной смеси, возможности применения более дешевого кислорода с повышенным содержанием аргона и уменьшению капитальных затрат.

### Материально-тепловые расчеты

#### Конвертор метана

Расчеты ведем на  $100 \text{ м}^3$  природного газа указанного выше состава. Для удаления остатков  $\text{CO}$  из конвертированного газа предполагается наличие установки для промывки газа жидким азотом.

### Исходные данные

Объемное отношение пар:газ на входе 1,1:1. Температура парогазовой смеси на входе  $500^\circ$ . Температура поступающего кислорода  $50^\circ$ . Температура газа на выходе из конвертора  $750^\circ$ . Содержание  $\text{CH}_4$  в сухом газе на выходе из конвертора 2%. Состав технического кислорода:  $\text{O}_2$  — 95%,  $\text{N}_2$  +  $\text{Ar}$  — 5%. Соотношение между содержанием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в выходящем газе соответствует состоянию равновесия реакции (4) при температуре  $750^\circ$ .

Обозначим (в  $\text{м}^3$ )

$V$  — объем сухого газа на выходе;

$a$  — содержание  $\text{CO}_2$  в выходящем газе;

$b$  — содержание  $\text{CO}$  в выходящем газе;

$v$  — содержание  $\text{H}_2$  в выходящем газе;

$z$  — количество водяного пара, вступившего в реакцию с метаном, минус количество водяного пара, образовавшегося при сгорании водорода;

$x$  — расход технического кислорода.

#### Материальный баланс

Составляем балансовые уравнения по каждому элементу во влажном исходном и конечном газах.

Баланс по углероду

$$0,1 + 92,5 + 4,2 \cdot 2 + 0,9 \cdot 3 + 0,4 \cdot 4 + 0,5 \cdot 5 = a + b + 0,02V;$$

$$107,8 = a + b + 0,02V. \quad (25)$$

Баланс по водороду

$$92,5 \cdot 2 + 4,2 \cdot 3 + 0,9 \cdot 4 + 0,4 \cdot 5 + 0,5 \cdot 6 + 110 =$$

$$= v + 0,02V \cdot 2 + (110 - z);$$

$$206,2 = v + 0,04V - z. \quad (26)$$

Баланс по кислороду

$$0,1 + 0,5 \cdot 110 + 0,95x = a + 0,5b + 0,5(110 - z);$$

$$0,1 = a + 0,5b - 0,5z - 0,95x. \quad (27)$$

Общий объем сухого газа на выходе из конвертора:

$$V = a + b + v + 0,02V + 1,4 + 0,05x. \quad (28)$$

Уравнение равновесия реакции водяного газа при температуре  $750^\circ$ :

$$K_4 = \frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{a \cdot v}{b(110 - z)} = 1,255, \quad (6)$$

1,255 — значение константы равновесия реакции (4) при  $750^\circ$ .

#### Тепловой баланс

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5.$$

$Q_1$  — физическое тепло парогазовой смеси на входе;  
 $Q_2$  — физическое тепло добавляемого технического кислорода;  
 $Q_3$  — тепло реакции при  $0^\circ$ ;  
 $Q_4$  — физическое тепло парогазовой смеси на выходе;  
 $Q_5$  — потери тепла в окружающую среду.

Во всех расчетах, как и выше, применяются средние теплоемкости газов от  $0^\circ$  до данной температуры в  $\text{ккал/м}^3$ .

$$Q_1 = 100 \cdot 0,543 \cdot 500 + 110 \cdot 0,380 \cdot 500 = 48\,100 \text{ ккал};$$

$$Q_2 = x \cdot 0,31 \cdot 50 = 15,5x \text{ ккал};$$

$$Q_3 = \sum Q_{\text{кон.}} - \sum Q_{\text{нач.}} = 4200a + 1180b + 790 \cdot 0,02V +$$

$$+ 2580(110 - g) - 4200 \cdot 0,1 - 790 \cdot 92,5 - 880 \cdot 4,2 -$$

$$- 1080 \cdot 0,9 - 1310 \cdot 0,4 - 1520 \cdot 0,5 - 2580 \cdot 110;$$

$$Q_4 = 4200a + 1180b + 15,8V - 2580g - 79\,450 \text{ ккал};$$

$$Q_5 = [0,504a + 0,329b + 0,314g + 0,582 \cdot 0,02V + 0,327(1,4 +$$

$$+ 0,05x) + 0,395(110 - g)] 750;$$

$$Q_4 = 378a + 246,75b + 235,5g + 8,73V + 12,26x - 296,25g +$$

$$+ 32\,930 \text{ ккал};$$

$Q_5$  — принимаем равными 3000 ккал.

#### Тепловой баланс

$$48\,100 + 15,5x + 4200a + 1180b + 15,8V - 2580g - 79\,450 =$$

$$= 378a + 246,75b + 235,5g + 8,73V + 12,26x - 296,25g + 32\,930 +$$

$$+ 3000;$$

$$3822a + 933,2b - 235,5g - 2283,8g + 3,24x + 7,07V = 67\,280. \quad (29)$$

Для решения уравнений (6) и (25)–(29) с шестью неизвестными предлагается следующий способ.

Предварительно задаемся значениями  $x$  и  $V$ , более или менее приближающимися к истинным значениям этих величин. Например, принимаем  $x = 53$ ;  $V = 335$ . Подставив эти значения в уравнения (25) и (26), получаем

$$107,8 = a + b + 0,02 \cdot 335,$$

$$\text{откуда } b = 101,1 - a; \quad (30)$$

$$206,2 = g + 0,04 \cdot 335 - g,$$

$$\text{откуда } g = 192,8 + g \quad (31)$$

Далее, принятые значения  $x$  и  $V$  и полученные из уравнений (30)–(31) значения  $b$  и  $g$  подставляем в уравнение теплового баланса (29) и получаем

$$3822a + 933,2(101,1 - a) - 235,5(192,8 + g) - 2283,8g +$$

$$+ 3,24 \cdot 53 + 7,07 \cdot 335 = 67\,280;$$

$$2888,8a - 2519,3g = 15\,800. \quad (32)$$

Путем деления всех членов уравнения (32) на число 2519,3 получаем

$$1,1467a - g = 6\,272.$$

$$\text{откуда } g = 1,1467a - 6,272. \quad (33)$$

Полученные из уравнений (30), (31) и (33) значения  $b$ ,  $g$  и  $g$  подставляем в уравнение (6):

$$\frac{a(192,8 + 1,1467a - 6,272)}{(101,1 - a)(110 - 1,1467a + 6,272)} = 1,255.$$

Путем решения полученного квадратного уравнения получаем

$$a = 31,5 \text{ м}^3.$$

Подставляем полученное значение  $a$  в уравнения (30) и (33):

$$b = 101,1 - 31,5 = 69,6 \text{ м}^3;$$

$$g = 1,1467 \cdot 31,5 - 6,272 = 29,8 \text{ м}^3.$$

Значение  $g$  подставляем в уравнение (31):

$$g = 192,8 + 29,8 = 222,6 \text{ м}^3.$$

Далее определяем истинное значение  $x$  из уравнения (27)

$$x = 54,0 \text{ м}^3.$$

Истинный объем сухого газа на выходе из конвертора определяем из уравнения (28):

$$V = 334,5 \text{ м}^3.$$

Полученные значения  $a$ ,  $b$ ,  $g$ ,  $x$  и  $V$  считаются правильными, если они полностью удовлетворяют уравнениям (25)–(29) и (6).

Количество и состав газа после конвертора метана приведены в таблице 11.

Таблица 11

| Компоненты       | Влажный газ    |        | Сухой газ      |        |
|------------------|----------------|--------|----------------|--------|
|                  | м <sup>3</sup> | %      | м <sup>3</sup> | %      |
| CO <sub>2</sub>  | 31,5           | 7,60   | 31,5           | 9,42   |
| CO               | 69,6           | 16,78  | 69,6           | 20,81  |
| H <sub>2</sub>   | 222,6          | 53,68  | 222,6          | 66,55  |
| CH <sub>4</sub>  | 6,7            | 1,61   | 6,7            | 2,00   |
| N <sub>2</sub>   | 4,1            | 0,99   | 4,1            | 1,22   |
| H <sub>2</sub> O | 80,2           | 19,34  | —              | —      |
|                  | 414,7          | 100,00 | 334,5          | 100,00 |

Отношение пар : газ на выходе из конвертора метана

$$\frac{80,2}{334,5} = 0,24.$$

Степень конверсии метана природного газа (по C<sub>1</sub>)

$$\frac{107,7 - 6,7}{107,7} \cdot 100 = 93,8\%.$$

Расход 100% кислорода :  $54 \cdot 0,95 = 51,3 \text{ м}^3$ .

Тепловой баланс одноступенчатого конвертора метана на 100 м<sup>3</sup> природного газа приведен в таблице 12.

Таблица 12

| Приход тепла                                                                 |         |       | Расход тепла                                                                           |         |       |
|------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|
| Наименование статьи                                                          | ккал    | %     | Наименование статьи                                                                    | ккал    | %     |
| Физическое тепло парогазовой смеси на входе в конвертор при температуре 500° | 48 100  | 42,9  | Физическое тепло парогазовой смеси на выходе из конвертора метана при температуре 750° | 109 200 | 97,3  |
| Физическое тепло подводимого кислорода при 50°                               | 800     | 0,7   | Потери тепла в окружающую среду                                                        | 3000    | 2,7   |
| Тепловой эффект реакций                                                      | 63 300  | 56,4  |                                                                                        |         |       |
|                                                                              | 112 200 | 100,0 |                                                                                        | 112 200 | 100,0 |

Как видно из таблицы, теплосодержание парогазокислородной смеси при температуре 500° = 48 900 ккал.

Общий объем парогазокислородной смеси

$$110 + 100 + 54 = 264 \text{ м}^3.$$

Средняя теплоемкость парогазокислородной смеси от 0 до 450° = 0,427 ккал/м³·°C.

Температура парогазокислородной смеси

$$\frac{48\,900}{264 \cdot 0,427} = 434^\circ.$$

Расчет конверсии окиси углерода проводится аналогично вышеприведенному (стр. 22). Материальный баланс конверсии метана и окиси углерода на 100 м³ природного газа и 1 т аммиака приведен в таблице 13.

Таблица 13

| Компоненты | Природный газ, м³ | Технический кислород |       | Сухой газ после конверсии метана |        | Сухой газ после конверсии окиси углерода |        |
|------------|-------------------|----------------------|-------|----------------------------------|--------|------------------------------------------|--------|
|            |                   | м³                   | %     | м³                               | %      | м³                                       | %      |
| CO₂        | 0,1               | —                    | —     | 31,5                             | 9,42   | 85,6                                     | 22,02  |
| O₂         | —                 | 51,3                 | 95,0  | —                                | —      | —                                        | —      |
| CO         | —                 | —                    | —     | 69,6                             | 20,81  | 15,5                                     | 4,00   |
| H₂         | —                 | —                    | —     | 222,6                            | 66,55  | 276,7                                    | 71,20  |
| CH₄        | 92,5              | —                    | —     | 6,7                              | 2,00   | 6,7                                      | 1,72   |
| N₂         | 1,4               | 2,7                  | 5,0   | 4,1                              | 1,22   | 4,1                                      | 1,06   |
| C₂H₆       | 4,2               | —                    | —     | —                                | —      | —                                        | —      |
| C₃H₈       | 0,9               | —                    | —     | —                                | —      | —                                        | —      |
| C₄H₁₀      | 0,4               | —                    | —     | —                                | —      | —                                        | —      |
| C₅H₁₂      | 0,5               | —                    | —     | —                                | —      | —                                        | —      |
| Всего      | 100,0             | 54,0                 | 100,0 | 334,5                            | 100,00 | 388,6                                    | 100,00 |
| На 1 т NH₃ | 802               | 433                  |       | 2683                             |        | 3116                                     |        |

Теплообменник

Газ, поступающий после конвертора метана в увлажнитель, имеет температуру 750°, поэтому в данном случае впрыскивания воды в увлажнитель не производится. К газу после увлажнителя добавляется водяной пар, и смесь направляется в теплообменник для подогрева исходной смеси природного газа с паром.

## Тепловой баланс

Расчет проводим на 100 м³ природного газа. Количество пара, добавляемого к газу после конвертора метана:

$$39,1 \cdot 3,345 = 130,8 \text{ м}^3.$$

Физическое тепло дозируемого пара ( $P = 5 \text{ атм}$ , температура 150°)

$$Q_2 = 130,8 \cdot 0,362 \cdot 150 = 7100 \text{ ккал.}$$

Физическое тепло парогазовой смеси на выходе из конвертора метана 109 200 ккал.

Физическое тепло смеси после добавки пара:

$$109\,200 + 7100 = 116\,300 \text{ ккал.}$$

Температура смеси ( $t_{см}$ ) после добавки пара определяется из выражения

$$334,5 \cdot 0,337 t_{см} + (80,2 + 130,8) 0,386 t_{см} = 116\,300,$$

откуда  $t_{см} = 600^\circ$ .

Подогревающийся в теплообменнике природный газ на выходе из сатурационной башни имеет температуру 80°, а отношение пар : газ = 0,4 : 1.

Физическое тепло этой смеси

$$(100 \cdot 0,408 + 40 \cdot 0,359) 80 = 4400 \text{ ккал.}$$

Физическое тепло добавляемого пара до отношения пар : газ = 1,1 : 1.

$$70 \cdot 0,362 \cdot 150 = 3800 \text{ ккал.}$$

Общее физическое тепло смеси природного газа с паром перед теплообменником

$$4400 + 3800 = 8200 \text{ ккал.}$$

Температура этой смеси определяется из уравнения:

$$(100 \cdot 0,408 + 110 \cdot 0,360) t_{см} = 8200,$$

откуда  $t_{см} = 102^\circ$ .

Температурный режим теплообменника:

$$\begin{array}{l} Q_1, 600^\circ \xrightarrow{\text{Конвертированный газ}} t_x, Q_2, \\ Q_3, 500^\circ \xrightarrow{\text{Природный газ с паром}} 102^\circ, Q_4. \end{array}$$

Тепловой баланс теплообменника:

$$Q_1 - Q_2 = Q_3 - Q_4 + Q_5,$$

$Q_1$  — теплосодержание конвертированного газа на входе;  
 $Q_2$  — теплосодержание конвертированного газа на выходе;  
 $Q_3$  — теплосодержание природного газа с паром на выходе;  
 $Q_4$  — теплосодержание природного газа с паром на входе;  
 $Q_5$  — потери тепла в окружающую среду принимаем равными 1000 ккал,

$$116\,300 - Q_2 = 48\,100 - 8200 + 1000,$$

откуда  $Q_2 = 75400$  ккал.

Температура конвертированного газа на выходе из теплообменника ( $t_x$ ) определится из уравнения

$$[334,5 \cdot 0,329 + (80,2 + 130,8)] t_x = 75\,400,$$

откуда  $t_x = 400^\circ$ .

#### РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ АППАРАТОВ

##### Конвертор метана

Расход природного газа при производительности 17,86 т  $\text{NH}_3$  в час

$$802 \cdot 17,86 = 14\,320 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Расход сухого газа после конверсии метана

$$14\,320 \cdot 3,345 = 47\,900 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Принимаем к установке три совмещенных агрегата конверсии метана и окиси углерода. Тогда производительность агрегата составит 6 т  $\text{NH}_3$  в час.

Другие аппараты, входящие в агрегат (сатурационная и конденсационная башни, теплообменник, водопгревательный теплообменник, увлажнитель, котел-утилизатор), также рассчитываются на производительность 6 т аммиака в час.

Объемную скорость по сухому газу после конверсии метана принимаем равной 1100  $\text{час}^{-1}$ .

Необходимый объем катализатора

$$\frac{6 \cdot 802 \cdot 3,345}{1100} = 15 \text{ м}^3.$$

Принимаем к установке конвертор внутренним диаметром 2,8 м с высотой слоя катализатора 2,5 м. При толщине футеровки 0,5 м диаметр стального цилиндрического кожуха составит 3,8 м. Высота конвертора — около 8 м.

##### Конвертор окиси углерода

Объемную скорость принимаем равной 400  $\text{час}^{-1}$  по сухому газу, поступающему в конвертор CO.

Необходимый объем катализатора

$$\frac{6 \cdot 802 \cdot 3,345}{400} = 40 \text{ м}^3.$$

Принимаем к установке двухступенчатый конвертор диаметром 3,5 м, высотой около 18 м с наружной изоляцией. Парогазовая смесь проходит через катализатор радиально. Между 1-й и 2-й ступенями конверсии расположен испаритель, насадка которого орошается конденсатом для понижения температуры газа.

##### Теплообменник

Теплообменник принят вертикальный, кожухотрубчатый. По трубкам сверху вниз проходит горячий конвертированный газ, а по межтрубному пространству противотоком — смесь природного газа с водяным паром.

Необходимая поверхность теплопередачи определится из выражения

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{ср. лог.}}}$$

$F$  — поверхность теплопередачи,  $\text{м}^2$ ;

$Q$  — количество передаваемого тепла, ккал/час;

$K$  — коэффициент теплопередачи, ккал/м<sup>2</sup> °C. час;

$\Delta t$  — средне-логарифмическая разность температур, °C;

$$Q = (116\,300 - 75\,400) \cdot 8,02 \cdot 6 = 1\,968\,100 \text{ ккал/час};$$

$$\Delta t = \frac{(400 - 102) - (600 - 500)}{2,303 \lg \frac{(400 - 102)}{(600 - 500)}} = 181,3^\circ;$$

$K$  — принимаем равным 35 ккал/м<sup>2</sup> °C, час;

Необходимая поверхность теплопередачи

$$\frac{1\,968\,100}{35 \cdot 181,3} = 310 \text{ м}^2.$$

##### Литература

- А. Г. Лейбуш. «Хим. наука и пром.» 1, № 6, 638 (1956).  
G. Weber. «Oil a. Gas Journ.», 55, № 37, 58 (1955).  
M. Ringuet. «Chim. et Ind.» 77, № 1, 91 (1957).  
G. Pastoncsi. «Chem. a. Ind.» № 33, 1039 (1959).  
B. A. Каржавин. «Журн. хим. промышленности», № 6, 24 (1932).  
G. Natta, R. Piontelli. «La Chim. e. L' Ind.» № 4, 177 (1937).  
K. Peters, E. Sattler, M. Rudolf. «Gas-Wasser-Wärme», 9, № 3, 47 (1955).

- М. А. Шполянский и А. Г. Лейбуш. Труды ГИАП, V, 126, Госхимиздат, 1956.  
 D. Wagman, J. Kilpatrick, W. Taylor, K. Pitzer, F. Rossini. «J. Research Natl. Bur. Standards», 34, 143—161, 1945.  
 А. Г. Лейбуш, Г. Я. Берго. «Журн. прикл. химии», 13, № 7, 1003 (1940).  
 А. Г. Лейбуш, Г. Я. Берго. «Журн. хим. промышленности», 15, № 5, 41 (1938);  
 А. Г. Лейбуш. Труды ГИАП, V, 86, Госхимиздат, 1956.  
 А. Г. Лейбуш, М. А. Людковская. Труды ГИАП, II, 62, Госхимиздат, 1953.  
 Б. П. Корнилов, А. Г. Лейбуш. Труды ГИАП, III, 54, Госхимиздат, 1954.  
 L. Mc. Carthy. «Chem. Eng. Progr.», 53, № 3, 97 (1956).  
 J. Reidel. «Oil and Gas Journ.», 54, № 47, 106, (1956).  
 А. Г. Лейбуш Журн. «Химич. промышленность» № 3, 37 (1960).

## ГЛАВА II

### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Кроме указанных в главе I схем конверсии метана под атмосферным давлением в последние годы все шире внедряется в производство процесс конверсии метана под повышенным давлением от 10 до 30 *ата*.

В настоящее время также находят распространение для газификации низкосортных топлив газогенераторы, работающие на обогащенном кислородом дутье при повышенном давлении. В этих случаях конверсия окиси углерода также проводится под повышенным давлением. Поэтому ниже нами приводится методика расчета двухступенчатой конверсии окиси углерода под давлением 12 *ата*.

Схема конверсии СО под давлением принята аналогичной схеме, представленной на рис. 1.

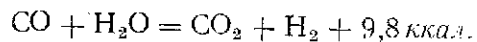
#### Исходные данные для расчета

Приняв 1000  $\text{м}^3/\text{час}$  исходного газа Шебелинского месторождения, поступающего на конверсию метана, состав газа на входе в конвертор 1-й ступени СО после конверсии метана получим следующий:

| Компоненты           | кг/мол | $\text{м}^3$ | % объем. |
|----------------------|--------|--------------|----------|
| $\text{H}_2$         | 113,5  | 2545         | 27,25    |
| СО                   | 40,0   | 896          | 9,60     |
| $\text{N}_2$         | 48,9   | 1095         | 11,73    |
| $\text{CO}_2$        | 4,7    | 105          | 1,13     |
| Ar                   | 0,6    | 14           | 0,14     |
| $\text{CH}_4$        | 1,0    | 23           | 0,24     |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 208,0  | —            | 49,91    |
|                      | 416,7  | 4678         | 100,0    |

При этом отношение пар : газ равно 1; температура поступающего газа 450°. Парогазовая смесь поступает после парогазосмесителя на 1-ю ступень конвертора окиси углерода.

Здесь проходит реакция конверсии окиси углерода водяным паром по уравнению (4):



Константа равновесия реакции (4) может быть определена по уравнению

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} = -\frac{2059}{T} + 1,5904 \lg T - 1,817 \cdot 10^{-3} T + \\ + 5,65 \cdot 10^{-7} T^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} T^3 - 1,5313. \quad (34)$$

Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции (4) слева направо, необходимо проводить ее при возможно низких температурах. Однако в области низких температур, даже при воздействии активных катализаторов, реакция идет медленно. Поэтому ее проводят обычно в интервале температур от 425 до 550°.

Для того чтобы содержание CO в конвертированном газе было минимальным, дается значительный избыток водяного пара.

В 1-ю ступень конвертора загружается высокотемпературный катализатор. Температура в зоне реакции колеблется в пределах 500—550°. При этом процесс конверсии протекает с большой скоростью, и в 1-й ступени происходит конверсия большей части окиси углерода. После выхода из 1-й ступени газ охлаждается до 420—450° за счет впрыскивания в него конденсата. 2-я ступень конвертора загружается низкотемпературным катализатором, и реакция протекает при 425—475°. При такой температуре достигается более полная конверсия остаточной окиси углерода.

Для расчета материального баланса процесса конверсии примем следующие обозначения:

Содержание в смеси окиси углерода —  $a$  в долях моля  
 » » водорода —  $b$  » »  
 » » углекислоты —  $c$  » »  
 » » инертных газов —  $d$  » »

Следовательно,  $a + b + c + d = 1$ .

Если к одному молю газовой смеси прибавить  $n$  молей пара, то сумма молей в парогазовой смеси будет  $1 + n$ , а доли моля каждого компонента соответственно:

$$\frac{a}{1+n}; \frac{b}{1+n} \text{ и т. д.}$$

Обозначив через  $\alpha'$  степень превращения окиси углерода, получим следующий состав парогазовой смеси в долях моля:

| Компоненты газовой смеси              | Сухой газ до реакции | Парогазовая смесь до конвертора 1-й ступени | Равновесная парогазовая смесь после конвертора 1-й ступени |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| CO                                    | $a$                  | $\frac{a}{1+n}$                             | $\frac{a - \alpha a'}{1+n}$                                |
| H <sub>2</sub> O                      | —                    | $\frac{n}{1+n}$                             | $\frac{n - \alpha a'}{1+n}$                                |
| H <sub>2</sub>                        | $b$                  | $\frac{b}{1+n}$                             | $\frac{b + \alpha a'}{1+n}$                                |
| CO <sub>2</sub>                       | $c$                  | $\frac{c}{1+n}$                             | $\frac{c + \alpha a'}{1+n}$                                |
| N <sub>2</sub> + Ar + CH <sub>4</sub> | $d$                  | $\frac{d}{1+n}$                             | $\frac{d}{1+n}$                                            |

Таким образом, парциальные давления компонентов парогазовой смеси в условиях равновесия должны быть равны:

$$P_{\text{CO}} = \frac{a - \alpha a'}{1+n} P_{\text{общ.}}; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n - \alpha a'}{1+n} P_{\text{общ.}};$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{c + \alpha a'}{1+n} P_{\text{общ.}}; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{b + \alpha a'}{1+n} P_{\text{общ.}}$$

где  $P_{\text{общ.}}$  — общее давление в системе.

Подставляя эти значения в формулу

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}, \quad (35)$$

находим

$$K_p = \frac{(a - \alpha a')(n - \alpha a')}{(c + \alpha a')(b + \alpha a')},$$

откуда

$$\alpha' = \frac{-a(K_p b + K_p c + a + n)}{2a^2(K_p - 1)} \pm \\ \pm \frac{\sqrt{[a(K_p b + K_p c + a + n)]^2 - 4a^2(K_p - 1)(K_p bc - an)}}{2a^2(K_p - 1)}. \quad (36)$$

Число молей водяного пара определяем по уравнению

$$n = \frac{K_p(c + \alpha a')(b + \alpha a')}{a - \alpha a'} + \alpha a'. \quad (37)$$

В нашем случае соотношение пар : газ равно 1, т. е.  $n = 1$ .

Приняв температуру контактирования равной 525°, находим по уравнению (34) значение  $K_p = 0,248$ .

Исходя из состава газа, поступающего на конверсию CO, определяем значения  $a, b, c$  и  $d$ .

$$\begin{array}{l} \text{CO} \quad \quad \quad a = 0,192 \\ \text{H}_2 \quad \quad \quad b = 0,544 \\ \text{CO}_2 \quad \quad \quad c = 0,022 \\ \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 \quad \quad \quad d = 0,242 \\ \hline \quad \quad \quad \quad \quad \quad 1,000 \end{array}$$

Подставляя соответствующие значения в формулу (36), находим степень конверсии  $\alpha'$  для состояния равновесия в конверторе 1-й ступени:

$$\alpha' = \frac{-0,192(0,248 \cdot 0,544 + 0,248 \cdot 0,022 + 0,192 + 1)}{2 \cdot 0,192^2 \cdot (0,248 - 1)} \pm \sqrt{\frac{[0,192(0,248 \cdot 0,544 + 0,248 \cdot 0,022 + 0,192 + 1)]^2 - 4 \cdot 0,192^2 \cdot (0,248 - 1)(0,248 \cdot 0,544 \cdot 0,22 - 0,192 \cdot 1)}{2 \cdot 0,192^2 \cdot (0,248 - 1)}} = 0,825.$$

Степень конверсии CO в конверторе 1-й ступени принимаем равной 0,95 от равновесной, т. е.

$$\alpha = 0,825 \cdot 0,95 = 0,784.$$

Определяем состав влажного газа после конвертора 1-й ступени:

$$\text{CO} = \frac{a - \alpha x}{1 + n} = \frac{0,192 - 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,0205$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{n - \alpha x}{1 + n} = \frac{1 - 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,4245$$

$$\text{H}_2 = \frac{b + \alpha x}{1 + n} = \frac{0,544 + 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,3475$$

$$\text{CO}_2 = \frac{c + \alpha x}{1 + n} = \frac{0,022 + 0,192 \cdot 0,784}{2} = 0,0865$$

$$\text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 = \frac{d}{1 + n} = \frac{0,242}{2} = 0,1210$$

$$1,0000$$

Газ после конвертора первой ступени имеет состав, приведенный в таблице 14.

Таблица 14

| Компоненты       | Влажный газ |           | Сухой газ |           | кгмол  |
|------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|--------|
|                  | м³          | % объемн. | м³        | % объемн. |        |
| 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   |
|                  | 9355,0      | 100%      | 5383,9    | 100%      | 240,35 |

В газе после конвертора 1-й ступени содержится пара 3971,1 м³ или 3191 кг.

Из конвертора 1-й ступени газ поступает в испаритель, куда впрыскивается конденсат. В результате испарения последнего температура газа понижается с 525 до 450°. Затем парогазовая смесь поступает в конвертор 2-й ступени. Количество конденсата определяется из уравнения теплового баланса.

Определяем среднюю теплоемкость сухого газа после конвертора первой ступени при температуре 525°\*):

$$0,6038 \cdot 7,001 + 0,0356 \cdot 7,227 + 0,2034 \cdot 7,167 + 0,0026 \cdot 7,167 + 0,1503 \cdot 10,651 + 0,0043 \cdot 11,668 = 7,6120 \text{ ккал/кгмол} \cdot \text{град.}$$

Теплосодержание сухого газа при 525° равно

$$525 \cdot 7,6120 \cdot 240,35 = 960\,500 \text{ ккал.}$$

Теплосодержание 1 кг водяного пара при  $P = 12 \text{ атм}$  и  $t = 525^\circ$  составляет  $i = 843,5 \text{ ккал/кг}$ ; следовательно, теплосодержание пара

$$I = 3191 \cdot 843,5 = 2\,591\,500 \text{ ккал.}$$

Определяем теплосодержание влажного газа при температуре 525°. Оно определяется как сумма теплосодержания сухого газа и водяного пара при той же температуре и равно

$$960\,500 + 2\,591\,500 = 3\,552\,000 \text{ ккал.}$$

Средняя теплоемкость сухого газа при температуре 450° равна

$$0,6038 \cdot 6,987 + 0,0356 \cdot 7,169 + 0,2034 \cdot 7,114 + 0,0026 \cdot 7,114 + 0,1503 \cdot 10,441 + 0,0043 \cdot 11,181 = 7,5565 \text{ ккал/кгмол} \cdot \text{град.}$$

Теплосодержание сухого газа при 450° составляет

$$450 \cdot 7,5565 \cdot 240,35 = 817\,300 \text{ ккал.}$$

Теплосодержание 1 кг водяного газа при  $P = 12 \text{ атм}$  и 450°

$$i = 804,5 \text{ ккал/кг.}$$

Теплосодержание пара равно

$$3191 \cdot 804,5 = 2\,567\,200 \text{ ккал.}$$

Следовательно, теплосодержание влажного газа

$$817\,300 + 2\,567\,200 = 3\,384\,500 \text{ ккал.}$$

Вычисляем количество тепла, необходимого для охлаждения парогазовой смеси от 525 до 450°. Оно равно

$$3\,552\,000 - 3\,384\,500 = 167\,500 \text{ ккал.}$$

\* Значение теплоемкостей см. табл. IV, стр. 284.

Приняв температуру конденсата, впрыскиваемого после 1-й ступени конвертора, равной  $90^\circ$ , найдем количество тепла, необходимого для испарения 1 кг конденсата и перегрева полученного пара до  $450^\circ$ ;

$$804,5 - 90 = 714,5 \text{ ккал},$$

где 804,5 — теплосодержание перегретого пара при давлении 12 атм и температуре  $450^\circ$ .

Отсюда количество вводимого конденсата

$$\frac{168\,500}{714,5} \approx 237 \text{ кг.}$$

Таким образом, в газе после испарителя содержится пара  $3191 + 236 = 3427 \text{ кг}$ , или

$$\frac{3427}{18} \approx 190,9 \text{ кмол},$$

т. е. отношение пар : газ равно

$$190,9 : 240,35 = 0,79 : 1,$$

или

$$n = 0,79.$$

Определяем степень конверсии  $\alpha'$  для состояния равновесия в конверторе 2-й ступени при температуре  $460^\circ$ .  $K_p = 0,143$ .

Расчет ведем аналогично расчету конвертора 1-й ступени.

Газ после 1-й ступени конвертора имел состав в долях моля:

$$\begin{aligned} \text{CO} - a &= 0,0356 \\ \text{H}_2 - b &= 0,6038 \\ \text{CO}_2 - c &= 0,1503 \\ \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 - d &= 0,2103 \\ &1,0000 \end{aligned}$$

По уравнению (36) находим степень конверсии  $\alpha'$  для состояния равновесия в конверторе 2-й ступени.

$$\begin{aligned} \alpha' &= \frac{-a(K_p b + K_p c + a + n)}{2a^2(K_p - 1)} \pm \\ &\pm \frac{\sqrt{[a(K_p b + K_p c + a + n)]^2 - 4a^2(K_p - 1)(K_p bc - an)}}{2a^2(K_p - 1)} = \\ &= \frac{-0,0356(0,143 \cdot 0,6038 + 0,143 \cdot 0,1503 + 0,0356 + 0,79)}{2 \cdot 0,0356^2(0,143 - 1)} \pm \\ &\pm \frac{\sqrt{[0,0356(0,143 \cdot 0,6038 + 0,143 \cdot 0,1503 + 0,0356 + 0,79)]^2 - 4 \cdot 0,0356^2 \cdot (0,143 - 1)(0,143 \cdot 0,6038 \cdot 0,1503 - 0,0356 \cdot 0,79)}}{2 \cdot 0,0356^2 \cdot (0,143 - 1)} = 0,31. \end{aligned}$$

Степень конверсии CO в конверторе 2-й ступени принимаем равной 0,9 от равновесной, т. е.

$$\alpha = 0,31 \cdot 0,9 = 0,28.$$

Определяем состав влажного газа после конвертора 2-й ступени в долях моля:

$$\begin{aligned} \text{CO} &= \frac{a - \alpha a}{1 + n} = \frac{0,0356 - 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,0143 \\ \text{H}_2\text{O} &= \frac{n - \alpha a}{1 + n} = \frac{0,79 - 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,4350 \\ \text{H}_2 &= \frac{b + \alpha a}{1 + n} = \frac{0,6038 + 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,3437 \\ \text{CO}_2 &= \frac{c + \alpha a}{1 + n} = \frac{0,1503 + 0,0356 \cdot 0,28}{1 + 0,79} = 0,0896 \\ \text{N}_2 + \text{Ar} + \text{CH}_4 &= \frac{d}{1 + n} = \frac{0,2103}{1 + 0,79} = 0,1174 \end{aligned}$$

$$1,0000$$

Пересчитываем состав газа после конвертора второй ступени в  $\text{м}^3$  (табл. 15).

Таблица 15

| Компоненты       | Влажный газ  |           | Сухой газ    |           |
|------------------|--------------|-----------|--------------|-----------|
|                  | $\text{м}^3$ | % объемн. | $\text{м}^3$ | % объемн. |
| 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>  | 863,9        | 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      |
|                  | 9642,0       | 100,00    | 5447,7       | 100,00    |

Кинетику процесса конверсии под давлением рассчитываем в соответствии с работой В. Атрощенко и Б. Бибр. Скорость процесса конверсии CO с водяным паром определяем по уравнению:

$$-\frac{dP_{\text{CO}}}{dt} = K_1 \frac{P_{\text{CO}} - P'_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (38)$$

Константа скорости реакции равна

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{\sqrt{P_{\text{CO}}^0}}{\tau} \left[ \frac{a + \alpha'}{\sqrt{s - \alpha'}} \ln \frac{(\sqrt{s - a} + \sqrt{s - \alpha'}) (\sqrt{s} - \sqrt{s - \alpha'})}{(\sqrt{s - a} - \sqrt{s - \alpha'}) (\sqrt{s} + \sqrt{s - \alpha'})} \right. \\ &\quad \left. - 2(\sqrt{s} - \sqrt{s - \alpha'}) \right], \quad (39) \end{aligned}$$

где  $K_1$  — константа скорости ( $\text{сек}^{-1}$ );

$\tau$  — время контактирования ( $\text{сек}$ ), равное

$$\frac{u \cdot 3600 \cdot P \cdot 273}{TV(n + 1)};$$

$\mu$  — свободный объем катализатора;

$P$  — общее давление, *атм*;

$T$  — абсолютная температура, °K;

$P_i$  — парциальные давления компонентов ко времени  $\tau$  (*атм*);

$P_i^0$  — начальные парциальные давления компонентов при  $\tau = 0$  (*атм*);

$P'_{CO}$  — равновесное парциальное давление окиси углерода;

$$u = \frac{P_{H_2}^0}{P_{CO}^0};$$

$$s = \frac{P_{H_2O}^0}{P_{CO}^0};$$

$$\alpha = \frac{P_{CO}^0 - P_{CO}}{P_{CO}^0} \text{ — степень превращения};$$

$$\alpha' = \frac{P_{CO}^0 - P'_{CO}}{P_{CO}^0} \text{ — равновесная степень превращения};$$

$n$  — отношение пара к газу;

$$P_{CO}^0 = \frac{\% CO \cdot P}{100(n+1)}.$$

Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$K_1 = 4,92 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{18450}{RT}} \text{ сек}^{-1}. \quad (40)$$

Приводим константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению (40):

|                        |       |       |       |      |      |      |      |      |
|------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ K$          | 578   | 660   | 700   | 740  | 753  | 780  | 800  | 820  |
| $K_1, \text{сек}^{-1}$ | 0,052 | 0,382 | 0,853 | 1,75 | 2,17 | 3,33 | 5,42 | 5,94 |

Влияние давления на скорость протекания реакции определяется зависимостью

$$W = W_0 \frac{1}{\sqrt{P}}, \quad (41)$$

где

$W_0$  — скорость реакции при 1 *атм*;

$W$  — скорость реакции при давлении  $P$  (*атм*).

Производительность катализатора определяется по уравнению

$$Z = \frac{273 \cdot \mu \cdot 3600P}{\tau T} \cdot \frac{\% CO}{100(n+1)} \cdot \alpha, \quad (42)$$

где % CO — процентное содержание окиси углерода в сухом газе, поступающем на конверсию.

Производительность катализатора в зависимости от давления (при одинаковых прочих условиях) равна

$$Z = Z_0 \sqrt{P}, \quad (43)$$

где  $Z_0$  — производительность при атмосферном давлении.

Определяем время пребывания газа в конверторе 1-й ступени.

Газ в конвертор 1-й ступени поступает с температурой 450° и выходит с температурой 525°. Среднеарифметическая температура равна

$$\frac{525 + 450}{2} = 489^\circ.$$

По уравнению (40) определяем значение константы скорости и для температуры 489°:

$$K_1 = 4,92 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{18450}{RT}} = 4,92 \cdot 10^5 \cdot 2,718^{-\frac{18450}{1,987 \cdot 762}} = 2,515,$$

где  $T = 489 + 273 = 762^\circ$ ;  $R = 1,987 \text{ кал/}^\circ \text{С мол.}$

Решая уравнение (39) относительно  $\tau$  и пользуясь полученными данными

$$\alpha = 0,784; \quad \alpha' = 0,825; \quad u = \frac{P_{H_2}^0}{P_{CO}^0} = 2,83; \quad s = \frac{P_{H_2O}^0}{P_{CO}^0} = 5,2;$$

$$n = 1; \quad P_{CO}^0 = \frac{19,2 \cdot 12}{100 \cdot 2} = 1,152,$$

определяем

$$\begin{aligned} \tau = \frac{V P_{CO}^0}{K_1} \left[ \frac{u + \alpha'}{\sqrt{s - \alpha'}} \ln \frac{\sqrt{s - \alpha} + \sqrt{s - \alpha'}}{(\sqrt{s - \alpha} - \sqrt{s - \alpha'}) (\sqrt{s} + \sqrt{s - \alpha'})} \right. \\ \left. - 2(\sqrt{s} - \sqrt{s - \alpha}) \right] = \frac{V 1,152}{2,515} \left[ \frac{2,83 + 0,825}{\sqrt{5,2 - 0,825}} \times \right. \\ \left. \times \ln \frac{(\sqrt{5,2 - 0,784} + \sqrt{5,2 - 0,825}) (\sqrt{5,2} - \sqrt{5,2 - 0,825})}{(\sqrt{5,2 - 0,784} - \sqrt{5,2 - 0,825}) (\sqrt{5,2} + \sqrt{5,2 - 0,825})} \right. \\ \left. - 2(\sqrt{5,2} - \sqrt{5,2 - 0,784}) \right] = 1,92 \text{ сек} \approx 2 \text{ сек}. \end{aligned}$$

Аналогично определяем время пребывания газа в конвертере 2-й ступени. Газ поступает сюда с температурой 450°, уходит с температурой 460°.

Определяем по уравнению (40) значение константы скорости для средней температуры 455° K (455° C):

$$K_1 = 4,92 \cdot 10^5 \cdot 2,718^{-\frac{18450}{1,987 \cdot 728}} = 1,427.$$

На основании полученных данных подставляем в уравнение (39) значение величин

$$\alpha = 0,28; \quad \alpha' = 0,31; \quad u = \frac{P_{H_2}^0}{P_{CO}^0} = 16,96;$$

$$S = \frac{P_{H_2O}^0}{P_{CO}^0} = 22,25; \quad n = 0,79;$$

$$P_{CO}^0 = \frac{3,56 \cdot 12}{100 \cdot 1,79} = 0,238.$$

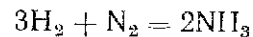
$$\tau = \frac{V P_{CO}^0}{K_1} \left[ \frac{u + \alpha'}{\sqrt{s - \alpha'}} \ln \frac{(\sqrt{s - \alpha} + \sqrt{s - \alpha'}) (\sqrt{s} - \sqrt{s - \alpha'})}{(\sqrt{s - \alpha} - \sqrt{s - \alpha'}) (\sqrt{s} + \sqrt{s - \alpha'})} - 2 (\sqrt{s} - \sqrt{s - \alpha}) \right] = \frac{V 0,238}{1,427} \left[ \frac{16,96 + 0,31}{\sqrt{22,25 - 0,31}} \right. \\ \left. \ln \frac{(\sqrt{22,25 - 0,28} + \sqrt{22,25 - 0,31}) (\sqrt{22,25} - \sqrt{22,25 - 0,31})}{(\sqrt{22,25 - 0,28} - \sqrt{22,25 - 0,31}) (\sqrt{22,25} + \sqrt{22,25 - 0,31})} - 2 (\sqrt{22,25} - \sqrt{22,25 - 0,28}) \right] = 2,9 \text{ сек} \approx 3 \text{ сек}.$$

Определяем необходимое число агрегатов конверсии для завода производительностью 150 000 т аммиака в год.

Считая 350 рабочих дней в году, получаем часовую производительность завода

$$\frac{150\,000}{350 \cdot 24} = 17,857 \text{ т}.$$

По реакции



на 1 т аммиака требуется 2635 м<sup>3</sup> азото-водородной смеси.

С учетом потерь расход азото-водородной смеси на 1 т аммиака составит 2780 м<sup>3</sup> (см. расчет агрегата для синтеза аммиака). Следовательно, всего азото-водородной смеси потребуется в час

$$17,857 \cdot 2780 \approx 49640 \text{ м}^3.$$

При очистке сухого конвертированного газа от углекислоты и окиси углерода из 100 м<sup>3</sup> газа будет удалено углекислоты и окиси углерода:

$$15,86 + 2,53 = 18,39 \text{ м}^3.$$

Припимая 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  $\approx 80,6 \text{ м}^3$  азото-водородной смеси. Согласно данным нашего расчета, для получения 100 м<sup>3</sup> сухого конвертированного газа должно быть на конверсию подано

$$100 \frac{4678,0}{5447,7} = 85,87 \text{ м}^3,$$

где

4678,0 — количество сухого газа, поступающего на конверсию (см. стр. 37),

5447,7 — количество сухого конвертированного газа (см. стр. 43),

т. е. сухого конвертированного газа должно быть подано

$$\frac{49\,640 \cdot 100}{80,6} = 61\,580 \text{ м}^3,$$

а на конверсию окиси углерода газа в час подается

$$61\,580 \cdot 0,8587 \approx 52\,900 \text{ м}^3.$$

Принимаем для расчета четыре агрегата конверсии, производительностью 13 000 м<sup>3</sup>/час сухого газа, подаваемого из отделения конверсии метана.

Конвертор окиси углерода 1-й ступени

Количество паро-газовой смеси, поступающей на конверсию 1-й ступени, равно

$$\frac{13\,000}{4678} \cdot 416,7 = 1158,8 \text{ кгмол},$$

где 4678 — количество сухого газа, м<sup>3</sup>,

416,7 — количество паро-газовой смеси, кгмол.

Действительный же объем смеси при давлении 12 ата и средней температуре 762° К равен

$$V_{\text{час}} = \frac{1158,8 \cdot 22,4 \cdot (273 + 489)}{273 \cdot 12} \approx 6040 \text{ м}^3.$$

Следовательно, секундный объем смеси

$$\frac{6040}{3600} = 1,68 \text{ м}^3.$$

При времени контактирования, равном 2 сек, необходимый объем катализатора 1-й ступени составит

$$\frac{1,68 \cdot 2}{0,5} \approx 6,7 \text{ м}^3,$$

где 0,5 — свободный объем катализатора.

При этом объемная скорость  $V_1$  равна

$$V_1 = \frac{13\,000}{6,7} \approx 1950 \text{ час}^{-1}.$$

Принимая диаметр контактного аппарата  $D$  равным 2,5 м, определяем высоту слоя катализатора  $H_1$  в конверторе 1-й ступени:

$$H_1 = \frac{6,7}{0,785 \cdot 2,5^2} = 1,37 \text{ м} \approx 1,4 \text{ м}.$$

#### Конвертор окиси углерода 2-й ступени

Количество паро-газовой смеси, поступающей в конвертор 2-й ступени, равно

$$\frac{13\,000}{4678} (240,35 + 190,9) = 1198,5 \text{ кгмол},$$

где

240,35 — количество сухого газа, кгмол,  
190,9 — количество пара, кгмол.

Действительный объем смеси при давлении 12 атм и средней температуре 728° К составляет

$$\frac{1198,5 \cdot 22,4 \cdot (273 + 455)}{273 \cdot 12} \approx 5970 \text{ м}^3.$$

Следовательно, секундный объем смеси равен

$$\frac{5970}{3600} = 1,66 \text{ м}^3.$$

При времени контактирования, равном 3 сек, необходимый объем катализатора 2-й ступени равен

$$\frac{1,66 \cdot 3}{0,5} \approx 10 \text{ м}^3.$$

При этом объемная скорость  $V_2$ , отнесенная к катализатору 2-й ступени,

$$V_2 = \frac{13\,000 \cdot 5447,7}{4678 \cdot 10} \approx 1520 \text{ час}^{-1}.$$

Определяем высоту слоя катализатора  $H$  в конверторе 2-й ступени при диаметре аппарата, равном 2,5 м:

$$H = \frac{10}{0,785 \cdot 2,5^2} = 2,0 \text{ м}.$$

Общая высота аппарата с учетом пространства для впрыскивания воды составит примерно 8 м.

#### ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Введеиский. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. Гостоптехиздат, 1949.  
М. П. Вукалович. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Машгиз, 1958.  
С. Д. Бесков. Техно-химические расчеты. ГХИ, М. — Л., 1950.  
В. И. Атрощенко и Б. Бибр. «Журн. прикл. химии», т. 32, № 5, 997 (1959).  
А. Г. Лобачев. Бюллетень по обмену опытом в азотной промышленности. ГХИ, М., № 2, 34 (1956).  
А. Г. Лейбуш. «Хим. наука и промышленность», т. I, № 6, 638 (1956).  
Н. В. Кулькова и М. И. Темкин. «Журн. физ. химии», 23, 695 (1939).  
И. П. Кириллов. Труды Ивановск. хим.-техн. ин-та, 5, 46, 1950.  
Н. А. Симулин. «Хим. наука и промышленность», т. I, № 6, 648 (1959).  
В. Б. Иоффе. Основы производства водорода. Гостоптехиздат Л., 1959.

### ГЛАВА III

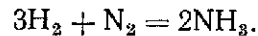
#### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ГАЗИФИКАЦИЕЙ ТОПЛИВА

Процесс получения азото-водородной смеси из полуводяного газа состоит из трех основных стадий:

1. Получение водяного и смешанного (паро-воздушного) газов.
2. Конверсия полуводяного газа.
3. Компрессия конвертированного газа и его очистка.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ВОДЯНОГО И СМЕШАННОГО ГАЗОВ

Идущий на конверсию полуводяной газ представляет собой смесь водяного и смешанного газов. Состав полуводяного газа должен быть подобран таким образом, чтобы после конверсии окиси углерода и очистки конвертированного газа от двуокиси и окиси углерода получилось необходимое отношение водорода к азоту, равное 3:1, в соответствии с реакцией синтеза аммиака:



Долю водяного газа  $D$  в смеси можно определить, зная выход водорода при конверсии  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  и потери водорода и азота при очистке по формуле

$$D = \frac{3d_2 - aa_2 - b_2 - 1}{(b_1 - b_2) + a(a_1 - a_2) - 3(d_1 - d_2)}, \quad (44)$$

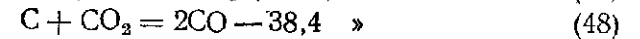
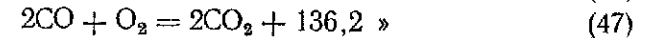
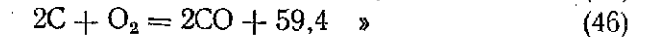
где

- $d$  — содержание азота в смеси, %;
- $b$  — содержание водорода в смеси, %;
- $a$  — содержание окиси углерода в смеси, %;
- индекс 1 — относится к водяному газу;
- индекс 2 — относится к смешанному газу;
- $a$  — степень конверсии  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ .

Водяной газ получается при продувке пара через слой раскаленного топлива (холодное дутье). Для разогрева генератора после дутья паром проводится продувка воздухом (го-

рячее дутье). При одновременной продувке через генератор паро-воздушной смеси получается смешанный газ. Смесь водяного и смешанного газов называется полуводяным газом.

При продувке воздуха через слой раскаленного топлива протекают следующие реакции:



Реакции (45), (46) и (47) проходят в интервале температур 300 — 1500°K практически до конца.

Таким образом состав газа при воздушном дутье определяется только реакцией (48).

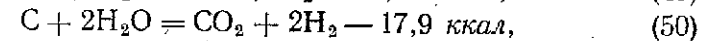
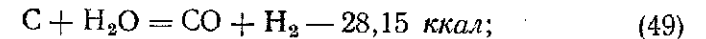
Константа равновесия реакции:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

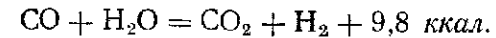
Значение константы равновесия может быть найдено из уравнения

$$\lg K_p = -\frac{8947,7}{T} + 2,4673 \lg T - 0,0010824T + 0,116 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,772.$$

При продувке пара через слой раскаленного топлива протекают следующие реакции:



а также приведенная выше реакция (4):



Состав газа при паровом дутье определяется реакцией (4). Уравнение для определения значения константы равновесия реакции (4):

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \text{ приведено в главе II.}$$

#### Схема агрегата для получения водяного газа

Схема агрегата приведена на рис. 3.

Поступивший в генераторный цех кокс подается на дробление и сортировку, после чего кокс размером 25 — 75 мм поступает в бункер 1. Из бункера кокс через мерник 2 и питатель 3 загружается в генератор 4. Газы горячего дутья по выходе из верха генератора поступают в регенеративную камеру 5, где к ним для сжигания прибавляется воздух. Продукты горения проходят последовательно насадку регенератора, затем межтрубные пространства пароперегревателя низ-

кого давления 10, пароперегревателя высокого давления 11, парового котла 6 и уходят в выпускную трубу 12. Насадка регенератора при этом нагревается.

В период холодного дутья перегретый в пароперегревателе 10 пар низкого давления поступает через переключатель пара 13 вверх или вниз генератора в зависимости от фазы дутья. Полученный во время холодного дутья водяной газ поступает в регенеративную камеру 5, где нагревается. После этого

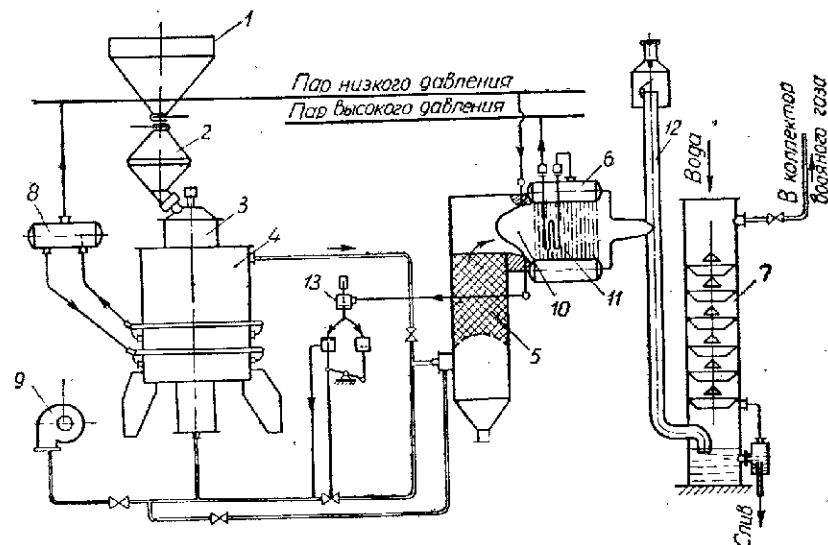


Рис. 3. Схема газогенераторной установки для получения водяного газа  
1 — основной бункер; 2 — промежуточный бункер; 3 — питатель; 4 — газогенератор; 5 — регенеративная камера; 6 — паровой котел; 7 — скруббер; 8 — паросборник; 9 — воздуходувка; 10 — пароперегреватель пара низкого давления; 11 — пароперегреватель пара высокого давления; 12 — дымовая труба; 13 — центральный паровой клапан.

он проходит межтрубные пространства пароперегревателей низкого давления 10, высокого давления 11 и парового котла 6, а затем поступает в скруббер 7, где охлаждается водой. Из скруббера 7 водяной газ поступает на смешение со смешанным газом.

Обычно продолжительность цикла работы генератора для получения водяного газа равна четырем минутам и состоит из шести фаз:

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| 1-я фаза — дутье воздухом, продолжительность | 60—80 сек |
| 2-я » — продувка паром »                     | 2—3 »     |
| 3-я » — дутье паром снизу »                  | 50—80 »   |
| 4-я » — дутье паром сверху »                 | 65—80 »   |
| 5-я » — дутье паром снизу »                  | 20—25 »   |
| 6-я » — продувка воздухом »                  | 2 »       |

240 сек

## Расчет состава водяного газа

Расчет ведем для генераторного процесса с четырехминутным циклом.

Для дальнейшего расчета принимаем продолжительность воздушного дутья равной 80 сек и парового дутья 160 сек; т. е. в течение часа производят 40 мин паровое дутье и 20 мин — воздушное.

Топливом является донецкий кокс следующего состава: углерода — 79%; водорода — 1%; азота — 1%; кислорода — 1%; серы — 1,5%; влаги — 5,5%; золы — 11,0%.

Принимаем, что потери углерода с уносом и со шлаком составляют 4% от его содержания в топливе. Расчет ведем на 100 кг газифицируемого топлива. При этом газифицируется углерода

$$79 - 0,04 \cdot 79 = 75,84 \text{ кг.}$$

Состав газифицируемого топлива в молях:

$$C = 75,84 : 12 = 6,32$$

$$H = 1 : 2 = 0,50$$

$$N = 1 : 28 = 0,036$$

$$O = 1 : 32 = 0,031$$

$$S = 1,5 : 32 = 0,047$$

$$W = 5,5 : 18 = 0,306$$

Расчет газогенераторного процесса проводим отдельно для периода воздушного дутья и для периода парового дутья, при этом процесс рассматриваем отдельно для зоны сухой перегонки и для зоны газификации.

## ВОЗДУШНОЕ ДУТЬЕ

### Процесс нагрева без доступа воздуха

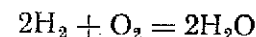
На основании практических данных для зоны сухой перегонки принимаем, что

а) 50% кислорода топлива переходят во влагу и 50% — в CO;

б) 80% серы идет на образование H<sub>2</sub>S и 20% уходит со шлаком;

в) 25% водорода переходит в метан, а 75% уносится с газом в виде водорода и частично идет на образование сероводорода и воды.

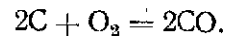
Количество перешедшего во влагу кислорода согласно реакции



$$\text{равно } 0,5 \cdot 0,031 = 0,0155 \text{ кмол.}$$

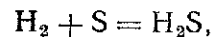
В результате влаги получается  $2 \cdot 0,0155 = 0,031$  кгмол.  
В топливе содержалось влаги 0,306 кгмол.

Всего получаем влаги  $0,306 + 0,031 = 0,337$  кгмол.  
50% кислорода топлива переходит в CO по уравнению



На каждый моль  $O_2$  получаем 2 моля CO, т. е. CO будет  
 $2 \cdot 0,0155 = 0,031$  кгмол.

Количество молей серы, перешедшей в  $H_2S$  согласно реакции

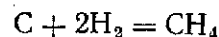


равно

$$0,047 \cdot 0,8 = 0,0376 \text{ кгмол.}$$

Каждый моль серы дает один моль  $H_2S$ , т. е.  $H_2S$  будет 0,0376 кгмол.

В соответствии с реакцией



реагирует водорода  $0,5 \cdot 0,25 = 0,125$  кгмол и углерода  $0,125 : 2 = 0,062$  кгмол.

Следовательно, водород топлива израсходован на образование

|              |             |
|--------------|-------------|
| воды         | 0,031 кгмол |
| сероводорода | 0,0376 »    |
| метана       | 0,125 »     |

$$0,1936 \text{ кгмол.}$$

Таким образом, с газом в виде водорода уходит

$$0,5 - 0,1936 = 0,3064 \text{ кгмол.}$$

Углерод частично израсходован на образование CO (0,031 кгмол) и на образование  $CH_4$  (0,062 кгмол). Остается углерода в коксе  $6,3 - (0,031 + 0,062) = 6,207$  кгмол.

Таким образом, в зоне сухой перегонки на 100 кг газифицируемого топлива получается газа

|               |       |
|---------------|-------|
| CO=0,031      | кгмол |
| $N_2=0,036$   | »     |
| $H_2S=0,0376$ | »     |
| $CH_4=0,062$  | »     |
| $H_2=0,3064$  | »     |
| $H_2O=0,337$  | »     |

$$0,810 \text{ кгмол}$$

## Процесс в реакционной зоне

Принимая, что в реакционной зоне 30% углерода переходит в CO, а 70% в  $CO_2$ , получаем

$$CO - 6,207 \cdot 0,30 = 1,862 \text{ кгмол,}$$

$$CO_2 - 6,207 \cdot 0,70 = 4,35 \text{ »}$$

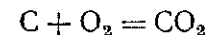
В зону газификации потребуется подать кислорода для получения

а) CO по реакции



$$\frac{1,862}{2} = 0,931 \text{ кгмол;}$$

б)  $CO_2$  по реакции



4,35 кгмол, так как для образования одного моля  $CO_2$  расходуется один моль кислорода.

Всего кислорода  $0,931 + 4,35 = 5,28$  кгмол.

С этим количеством кислорода вводится азота

$$5,28 \frac{79}{21} = 19,87 \text{ кгмол.}$$

Следовательно, воздуха вводится  $5,28 + 19,87 = 25,15$  кгмол. Состав газов горячего дутья (на 100 кг топлива) показан в таблице 16.

Таблица 16

| Компоненты | Выход продуктов, кгмол |             |        | Состав газов, % объемные |        |
|------------|------------------------|-------------|--------|--------------------------|--------|
|            | сухой перегонки        | газификации | итого  | влажного                 | сухого |
| CO         | 0,031                  | 1,862       | 1,893  | 7,04                     | 7,13   |
| $CO_2$     | —                      | 4,35        | 4,35   | 16,18                    | 16,38  |
| $N_2$      | 0,036                  | 19,87       | 19,906 | 74,02                    | 74,96  |
| $O_2$      | —                      | —           | —      | —                        | —      |
| $H_2S$     | 0,0376                 | —           | 0,0376 | 0,14                     | 0,14   |
| $CH_4$     | 0,062                  | —           | 0,062  | 0,23                     | 0,24   |
| $H_2$      | 0,3064                 | —           | 0,3064 | 1,14                     | 1,15   |
| $H_2O$     | 0,337                  | —           | 0,337  | 1,25                     | —      |
|            | 0,810                  | 26,082      | 26,892 | 100,0                    | 100,0  |

Выход сухих газов горячего дутья на 1 кг кокса равен

$$(26,892 - 0,337) \frac{22,4}{100} = 5,95 \text{ м}^3,$$

а выход влажных газов на 1 кг кокса составляет

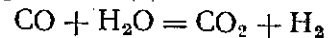
$$26,892 \cdot \frac{22,4}{100} = 6,02 \text{ м}^3.$$

Определяем расход воздуха на 1 кг топлива:

$$\frac{25,15 \cdot 22,4}{100} = 5,63 \text{ м}^3.$$

## ПАРОВОЕ ДУТЬЕ

На основании практических данных принимаем степень разложения пара в генераторе равной 70%. Задаемся температурой в реакционной зоне, равной 1125°. При этом константа равновесия реакции (4)



равна 2,25.

Считая, что в зоне сухой перегонки во время холодного дутья процесс остается таким же, как и во время горячего дутья, составляем для зоны газификации следующие четыре уравнения:

$$\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,7}{0,3};$$

$$\frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = 2,25;$$

$$\text{CO}_2 + \text{CO} = 6,207 \text{ (исходя из баланса по углероду);}$$

$$2\text{CO}_2 + \text{CO} = \text{H}_2 \text{ (исходя из баланса по кислороду).}$$

Решая эти четыре уравнения, находим, что

$$\text{CO}_2 = 0,995 \text{ кмол}$$

$$\text{CO} = 5,215 \text{ »}$$

$$\text{H}_2 = 7,205 \text{ »}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 3,08 \text{ »}$$

Отсюда находим состав водяного газа (табл. 17).

Таблица 17

| Компоненты       | Выход продукции, кмол |             |        | Состав газов |        |
|------------------|-----------------------|-------------|--------|--------------|--------|
|                  | сухой перегонки       | газификации | итого  | влажного     | сухого |
|                  |                       |             |        | % объемные   |        |
| CO               | 0,031                 | 5,215       | 5,246  | 30,31        | 37,77  |
| CO <sub>2</sub>  | —                     | 0,995       | 0,995  | 5,75         | 7,15   |
| N <sub>2</sub>   | 0,036                 | —           | 0,036  | 0,21         | 0,26   |
| H <sub>2</sub> S | 0,0376                | —           | 0,0376 | 0,22         | 0,28   |
| CH <sub>4</sub>  | 0,062                 | —           | 0,062  | 0,36         | 0,44   |
| H <sub>2</sub>   | 0,3064                | 7,205       | 7,5114 | 43,40        | 54,10  |
| H <sub>2</sub> O | 0,337                 | 3,080       | 3,417  | 19,75        | —      |
|                  | 0,810                 | 16,495      | 17,305 | 100,0%       | 100,0% |

Рассчитываем выход сухого водяного газа на 1 кг кокса:

$$(17,305 - 3,417) \cdot \frac{22,4}{100} = 3,11 \text{ м}^3;$$

влажного водяного газа:

$$17,305 \cdot \frac{22,4}{100} = 3,88 \text{ м}^3.$$

Определяем расход пара на 1 кг кокса:

$$\frac{(3,08 + 7,205) \cdot 18}{100} = 1,85 \text{ кг.}$$

## ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ГЕНЕРАТОРА

### Тепловой баланс периода воздушного дутья

Принимаем, что температура кокса и воздуха, подаваемых в генератор, равна 20°, температура газов горячего дутья на выходе из генератора 600° и температура шлака, удаляемого из генератора, 150°.

На основании практических данных принимаем, что в генератор во время периода горячего дутья подается 600 м<sup>3</sup> воздуха в 1 минуту. Время горячего дутья 20 минут (см. стр. 53), следовательно, в час подается воздуха

$$600 \cdot 20 = 12000 \text{ м}^3.$$

Расход воздуха на 1 кг топлива составляет 5,63 м<sup>3</sup>, значит, расходуется топлива (кокса) в период воздушного дутья:

$$\frac{12000}{5,63} = 2131,4 \text{ кг.}$$

Количество сухих газов горячего дутья составляет

$$2131,4 \cdot 5,95 = 12682 \text{ м}^3/\text{час};$$

количество влажных газов горячего дутья

$$2131,4 \cdot 6,02 = 12831 \text{ м}^3/\text{час.}$$

### Приход тепла

Теплосодержание подаваемого воздуха при 20°

$$I_{\text{возд.}} = 20 \cdot 12000 \cdot 0,306 = 73440 \text{ ккал,}$$

$$C_p = \frac{6,846}{22,4} = 0,306 \text{ ккал/м}^3 \cdot \text{град},$$

где 6,846 — молярная теплоемкость воздуха.

Теплосодержание кокса при 20°

$$I_{\text{кокса}} = 2131,4 \cdot 0,3 \cdot 20 = 12790 \text{ ккал,}$$

где 0,3 — теплоемкость кокса, ккал/кг · град.

Теплотворная способность 1 кг кокса определяется по формуле

$$81C + 300H - 26(O - S) = 81 \cdot 79 + 300 \cdot 1 - 26(1 - 1,5) = 6712 \text{ ккал/кг;}$$

Теплотворная способность всего кокса составит

$$2131,4 \cdot 6712 = 14305970 \text{ ккал.}$$

Итого, приход тепла равен

$$73440 + 12790 + 14305970 = 14392200 \text{ ккал.}$$

## Расход тепла

Принимая температуру уходящих из генератора газов  $600^\circ$ , находим теплосодержание газов горячего дутья. Количество их равно

$$\frac{26,892}{100} \cdot 2131,4 = 573,2 \text{ кгмол.}$$

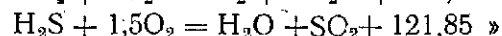
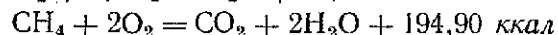
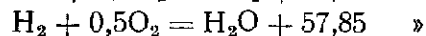
Средняя теплоемкость газа при  $600^\circ$  составляет

$$0,0704 \cdot 7,283 + 0,1618 \cdot 10,853 + 0,7402 \cdot 7,218 + \\ + 0,0014 \cdot 8,236 + 0,0023 \cdot 12,140 + 0,0114 \cdot 7,017 + 0,0125 \cdot 8,648 = \\ = 7,836 \text{ ккал/кгмол. град.}$$

Отсюда теплосодержание газа

$$573,2 \cdot 7,836 \cdot 600 = 2695220 \text{ ккал.}$$

Находим теплоту сгорания газа в соответствии с уравнениями



Таким образом, теплота сгорания газов равна

$$\text{CO} - 573,2 \cdot 0,0704 \cdot 68100 = 2748060$$

$$\text{H}_2 - 573,2 \cdot 0,0114 \cdot 57850 = 378020$$

$$\text{CH}_4 - 573,2 \cdot 0,0023 \cdot 194900 = 256950$$

$$\text{H}_2\text{S} - 573,2 \cdot 0,0014 \cdot 121850 = 97780$$

$$3480800 \text{ ккал}$$

Теплосодержание шлака при  $150^\circ$ . Количество шлака составляет

$$2131,4 \cdot 0,11 = 234,4 \text{ кг;}$$

$$I_{\text{шлака}} = 234,4 \cdot 0,3 \cdot 150 = 10550 \text{ ккал,}$$

где 0,3 — теплоемкость шлака, ккал/кг · град.

Потери углерода с уносом и со шлаком равны 4% от его содержания в топливе, т. е. составляют в час

$$2131,4 \cdot 0,79 \cdot 0,04 = 67,4 \text{ кг.}$$

Потеря тепла с углеродом в час

$$67,4 \cdot 8100 = 545940 \text{ ккал.}$$

Отдача тепла в водяную рубашку. В соответствии с практическими данными принимаем, что в водяной рубашке на 1 кг газифицируемого кокса получается 0,3 кг пара, тогда пара получаем

$$2131,4 \cdot 0,3 = 640 \text{ кг.}$$

При этом будет передано тепла

$$640(645,1 - 20) = 400060 \text{ ккал,}$$

где

645,1 — теплосодержание насыщенного пара при 0,8 атм,  
20 — температура поступающей воды.

Потери тепла в окружающую среду. Принимая потери равными 15% от теплотворной способности кокса, получаем

$$0,15 \cdot 14305970 = 2145900 \text{ ккал.}$$

## Баланс тепла периода воздушного дутья

| Приход тепла, ккал             | Расход тепла, ккал                     |
|--------------------------------|----------------------------------------|
| Теплосодержание воздуха        | Теплосодержание газов                  |
| 73440                          | 2695220                                |
| Теплосодержание кокса          | Теплота сгорания газа                  |
| 12790                          | 3480800                                |
| Теплотворная способность кокса | Теплосодержание шлака                  |
| 14305970                       | 10550                                  |
| 14392200                       | Потеря тепла с углеродом шлака и уноса |
|                                | 545940                                 |
|                                | Отдача в водяную рубашку               |
|                                | 400060                                 |
|                                | Потери в окружающую среду              |
|                                | 2145900                                |
|                                | Аккумулируется тепла слоем топлива     |
|                                | 5113730                                |
|                                | 14392200                               |

## Баланс тепла периода парового дутья

Обозначим через  $x$  — количество кокса (кг), реагирующего во время периода парового дутья.

### Приход тепла

С поступающим паром

на 100 кг кокса расходуется пара

$$7,205 + 3,08 = 10,285 \text{ кгмол;}$$

на 1 кг кокса расходуется пара

$$\frac{10,285 \cdot 18}{100} = 1,85 \text{ кг.}$$

Тогда теплосодержание поступающего пара равно

$$1,85x \cdot 645,7 = 1194x,$$

где 645,7 — теплосодержание пара.

Теплосодержание кокса при 20°

$$0,3x \cdot 20 = 6x,$$

где 0,3 — теплоемкость кокса, ккал/кг · град.

Теплотворная способность кокса составляет 6712х.

Аккумулировалось тепла 5 113 730 ккал.

Общий приход тепла составляет

$$7912x + 5\,113\,730 \text{ ккал.}$$

Расход тепла

Теплосодержание водяного газа при температуре 600°

$$\frac{x \cdot 600}{100} (5,246 \cdot 7,283 + 0,995 \cdot 10,853 + 0,036 \cdot 7,218 + 0,0376 \cdot 8,236 + 0,062 \cdot 12,140 + 7,5114 \cdot 7,017 + 3,417 \cdot 8,648) = 795,6x.$$

Теплота сгорания газа:

$$\text{CO} - \frac{x}{100} \cdot 5,246 \cdot 68\,100 = 3580x$$

$$\text{H}_2 - \frac{x}{100} \cdot 7,5114 \cdot 57\,850 = 4345x$$

$$\text{CH}_4 - \frac{x}{100} \cdot 0,062 \cdot 194\,900 = 121x$$

$$\text{H}_2\text{S} - \frac{x}{100} \cdot 0,0376 \cdot 121\,850 = 46x$$

$$8092x$$

Потери тепла с углеродом в провале и уносе составляют

$$0,79x \cdot 0,04 \cdot 8100 = 256x.$$

Теплосодержание шлака при 150°

$$0,11x \cdot 0,3 \cdot 150 = 5x.$$

Отдача тепла в водяную рубашку

$$0,3x \cdot (645,7 - 20) = 187,7x,$$

где 0,3 — количество пара (кг), получаемого в водяной рубашке при газификации 1 кг кокса.

Потери в окружающую среду принимаем в количестве 15% от теплотворной способности кокса, т. е. потери равны

$$0,15 \cdot 6712x = 1006,8x.$$

Итого, расход тепла составит 10 343,1х. Следовательно,

$$7912x + 5\,113\,730 = 10\,343,1x,$$

откуда

$$x = 2103,46 \text{ кг.}$$

Балаис тепла периода парового дутья

Приход тепла, ккал

С поступающим паром

$$1194 \cdot 2103,46 = 2\,511\,530$$

Теплосодержание кокса

$$6 \cdot 2103,46 = 12\,620$$

Теплотворная способность кокса

$$6712 \cdot 2103,46 = 14\,118\,420$$

Аккумулировалось тепла

$$5\,113\,730$$

$$21\,756\,300$$

Расход тепла, ккал

Теплосодержание водяного газа

$$795,6 \cdot 2103,46 = 1\,673\,510$$

Теплота сгорания водяного газа

$$8092 \cdot 2105,46 = 17\,021\,200$$

Потеря с углеродом в провале и уносе

$$256 \cdot 2103,46 = 538\,490$$

Теплосодержание шлака

$$5 \cdot 2103,46 = 10\,520$$

Отдача тепла в водяную рубашку

$$187,7 \cdot 2103,46 = 394\,820$$

Потери в окружающую среду

$$1006,8 \cdot 2103,46 = 2\,117\,760$$

$$21\,756\,300$$

Тепловой баланс генератора

Приход тепла, ккал

Теплосодержание воздуха

$$73\,440$$

Теплосодержание кокса

$$12\,790 + 12\,620 = 25\,410$$

Теплотворная способность кокса

$$14\,305\,970 + 14\,118\,420 =$$

$$= 28\,423\,390$$

Теплосодержание пара

$$2\,511\,530$$

$$31\,034\,770$$

Расход тепла, ккал

Теплосодержание газов

$$2\,695\,220$$

Теплота сгорания газа

$$3\,480\,800$$

Теплосодержание водяного газа

$$1\,673\,510$$

Теплота сгорания водяного газа

$$17\,021\,200$$

Теплосодержание шлака

$$10\,550 + 10\,520 = 21\,070$$

Потери углерода с уносом и со шлаком

$$545\,940 + 538\,490 = 1\,084\,430$$

Отдачи в водяную рубашку

$$400\,060 + 394\,820 = 794\,880$$

Потери в окружающую среду

$$2\,145\,900 + 2\,117\,760 =$$

$$= 4\,263\,660$$

$$31\,034\,770$$

Площадь поперечного сечения газогенератора равна:

$$F = \frac{\pi}{4} \cdot 3,6^2 = 10,17 \text{ м}^2,$$

где 3,6 — диаметр генератора, м.

Определяем часовую подачу кокса в генератор:

$$2131,4 + 2103,46 = 4234,86 \text{ кг.}$$

Напряжение газификации составляет:

$$\frac{4234,86}{10,17} = 416 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час.}$$

Интенсивность дутья

$$\text{воздушного } \frac{600}{10,17} = 59 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин.},$$

$$\text{парового } \frac{3891,4}{40 \cdot 10,17} = 9,565 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мин.},$$

где  $2103,46 \cdot 1,85 = 3891,4$  — количество пара (кг), подаваемого в генератор в час.

Таким образом, получаем сухого водяного газа в час

$$2103,46 \cdot 3,11 = 6542 \text{ м}^3.$$

#### Состав полуводяного газа

Полуводяной газ, поступающий для дальнейшей переработки на азото-водородную смесь, является смесью водяного и смешанного газа.

Смешанный газ получается при одновременной продувке через генератор паро-воздушной смеси. Расчет генераторов смешанного газа почти аналогичен расчету генератора водяного газа, поэтому мы его не приводим.

Средний состав получаемого смешанного газа:

|                 |        |
|-----------------|--------|
| N <sub>2</sub>  | 50—56% |
| H <sub>2</sub>  | 12—14% |
| CO              | 24—28% |
| CO <sub>2</sub> | 5—7%   |

Считая, что в дальнейших расчетах содержание H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в водяном и смешанном газах одинаковое, принимаем следующий средний состав смешанного газа.

| Компоненты          | % объемн. |
|---------------------|-----------|
| N <sub>2</sub> + Ar | 53,13     |
| H <sub>2</sub>      | 13        |
| CO                  | 26        |
| CO <sub>2</sub>     | 7,15      |
| H <sub>2</sub> S    | 0,28      |
| CH <sub>4</sub>     | 0,44      |
|                     | 100,0     |

Принимая, что соотношение аргона к азоту в газе будет таким же, как в воздухе, т. е. 0,93 : 78,03, получаем содержание в смешанном газе

$$\text{аргона } \frac{53,13 \cdot 0,93}{0,93 + 78,03} = 0,63\%,$$

$$\text{азота } 53,13 - 0,63 = 52,50\%.$$

Исходя из формулы (44), определяем долю водяного газа в смеси:

$$D = \frac{3d_2 - ad_2 - b_2 - 1}{(b_1 - b_2) + \alpha(a_1 - a_2) - 3(d_1 - d_2)}.$$

Подставляя соответствующие значения, получим, приняв степень конверсии  $\alpha = 0,88$ :

$$D = \frac{3 \cdot 52,50 - 0,88 \cdot 26 - 13 - 1}{(54,10 - 13) + 0,88(37,77 - 26) - 3(0,26 - 52,50)} = 0,5796,$$

т. е. подается 57,96% водяного газа и 42,04% смешанного.

Таким образом, получаем следующий состав сухого полуводяного газа (в % объемн.)

|                    |                                        |
|--------------------|----------------------------------------|
| H <sub>2</sub> ... | 54,09 · 0,5796 + 13,0 · 0,4204 = 36,83 |
| CO...              | 37,77 · 0,5796 + 26,0 · 0,4204 = 32,83 |
| N <sub>2</sub> ... | 0,26 · 0,5796 + 52,50 · 0,4204 = 22,21 |
| Ar                 | 0,63 · 0,4204 = 0,26                   |
| CO <sub>2</sub>    | = 7,15                                 |
| CH <sub>4</sub>    | = 0,44                                 |
| H <sub>2</sub> S   | = 0,28                                 |

100

Полуводяной газ проходит сероочистку, где очищается от сероводорода. Условно считая, что в цехе очистки от сероводорода будет поглощен только сероводород, получим состав полуводяного газа на входе в цех конверсии (в % объемных)

$$H_2 = \frac{36,83 \cdot 100}{(100 - 0,28)} = 36,93$$

$$CO = \frac{32,83 \cdot 100}{(100 - 0,28)} = 32,92$$

$$N_2 = \frac{22,21 \cdot 100}{(100 - 0,28)} = 22,30$$

$$Ar = \frac{0,26 \cdot 100}{(100 - 0,28)} = 0,26$$

$$CO_2 = \frac{7,15 \cdot 100}{(100 - 0,28)} = 7,15$$

$$CH_4 = \frac{0,44 \cdot 100}{(100 - 0,28)} = 0,44$$

100

Метод расчета конверсии окиси углерода приведен в главе II.

- Д. Б. Гинзбург. Газификация топлива и газогенераторные установки. 2-е изд., Гизлегпром, 1938.  
 А. А. Введенский. Термохимические расчеты процессов топливной промышленности. Гостоптехиздат, 1949.  
 К. К. Кильштедт. Производство полуводяного газа. Госхимиздат, 1949.  
 Н. Э. Рамбуш. Газогенераторы, ГОНТИ, 1939.  
 И. И. Рябцев, В. Б. Вайнштейн, Д. Ю. Гамбург. Труды ГИАП, вып. IV, Госхимиздат, 1954.  
 И. И. Рябцев. «Хим. наука и промышленность», т. I, № 6, 621 (1956).

#### ГЛАВА IV

### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ГЛУБОКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ КОКСОВОГО ГАЗА

На рис. 4 приведена схема одной из установок, применяющихся в промышленности для получения азото-водородной смеси из коксового газа методом глубокого охлаждения. Расчет материальных потоков в процессе разделения коксового газа дается ниже, применительно к данной схеме.

Сущность метода глубокого охлаждения заключается в следующем. При низких температурах и постепенном охлаждении из коксового газа последовательно при соответствующих температурах выделяются углеводороды  $C_3$  (и выше),  $C_2$  и  $C_1$ , образующие соответственно пропиленовую, этиленовую и метановую фракции. От остающегося небольшого количества метана, окиси углерода и других некоонденсирующихся в данных условиях газов ( $Ar$ ,  $O_2$ ) водород отмывается жидким азотом. В случае применения для этих целей азота высокой чистоты (99,998%) метод глубокого охлаждения позволяет получать азото-водородную смесь, содержащую мало инертных газов и не требующую последующей очистки от ядов.

Выбор давления для процесса разделения определяется, главным образом, принятыми холодильными циклами. Если для получения холода используется дроссель-эффект Джоуля—Томсона, то обычно разделение коксового газа ведется под давлением 13—15 *атм*. В рассматриваемом нами агрегате рабочее давление равняется 13 *атм*, а основным источником холода является сжатый до 200 *атм* азот.

Независимо от технологической схемы, коксовый газ, подвергаемый фракционированной конденсации и последующей промывке жидким азотом, предварительно должен быть тщательно очищен от нафталина, бензольных углеводородов, сероводорода, окислов азота и углекислого газа. Гост 8330-57

устанавливает для отдельных коксохимических заводов следующие предельные содержания вредных примесей:

|                                         |                             |                        |
|-----------------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| NO                                      | H <sub>2</sub> S            | O <sub>2</sub>         |
| 4,6—8,0 см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> | 0,3—1,4% объемных           | не более 0,8% объемных |
| Нафталина                               | Бензола                     |                        |
| 0,2 г/м <sup>3</sup>                    | не более 4 г/м <sup>3</sup> |                        |

Особое внимание уделяется очистке коксового газа от окислов азота, остаточное содержание которых не должно превышать 2 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (при определении по методу Шуфтана). Условия, в которых производится разделение коксового газа (повышенное давление, низкие температуры), способствуют окислению NO в NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последние реагируют с непредельными углеводородами, образуя нитросоединения сложного состава, отличающиеся сравнительно высоким содержанием азота. Эти соединения, по внешнему виду напоминающие смолы, при нагревании бурно разлагаются, иногда со вспышкой, с выделением углерода, углекислого газа, окиси углерода, NO + NO<sub>2</sub> и небольшого количества маслянистой жидкости.

Коксовый газ должен быть подвергнут также не менее тщательной очистке от сероводорода, вызывающего сильную коррозию оборудования.

Повышенное содержание бензольных углеводородов, нафталина и проч. усложняет работу аппаратуры предварительного охлаждения коксового газа, а также приводит к забивке аппаратуры, вследствие их кристаллизации при соответствующем понижении температуры.

#### ОПИСАНИЕ ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ СХЕМЫ АГРЕГАТА РАЗДЕЛЕНИЯ КОКСОВОГО ГАЗА Г-7500 (рис. 4)

Коксовый газ, предварительно очищенный от нафталина, сероводорода и окислов азота, засасывается поршневым компрессором 1, сжимается до 13 атм и поступает в скруббер 2, где промывается от углекислого газа водой. Тонкая очистка от углекислого газа (до 20—40 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) проводится во включенных последовательно по ходу газа скрубберах 3, орошаемых щелочью.

Вода, орошающая скруббер 2, нагнетается под давлением 13 атм центробежным насосом 4, сидящим на одном валу с турбиной 5 и мотором 6. Вода с растворенным в ней углекислым газом собирается внизу скруббера 2, откуда для регенерации энергии поступает в турбину 5. Из турбины вода направляется в дегазатор 7, затем для окончательной дегазации на градирню 8, после чего вновь поступает в насос 4.

Циркуляция щелочи в скрубберах 3 осуществляется насосами 9. Свежая щелочь для замены отработанной подается насосом 10 из бака 11.

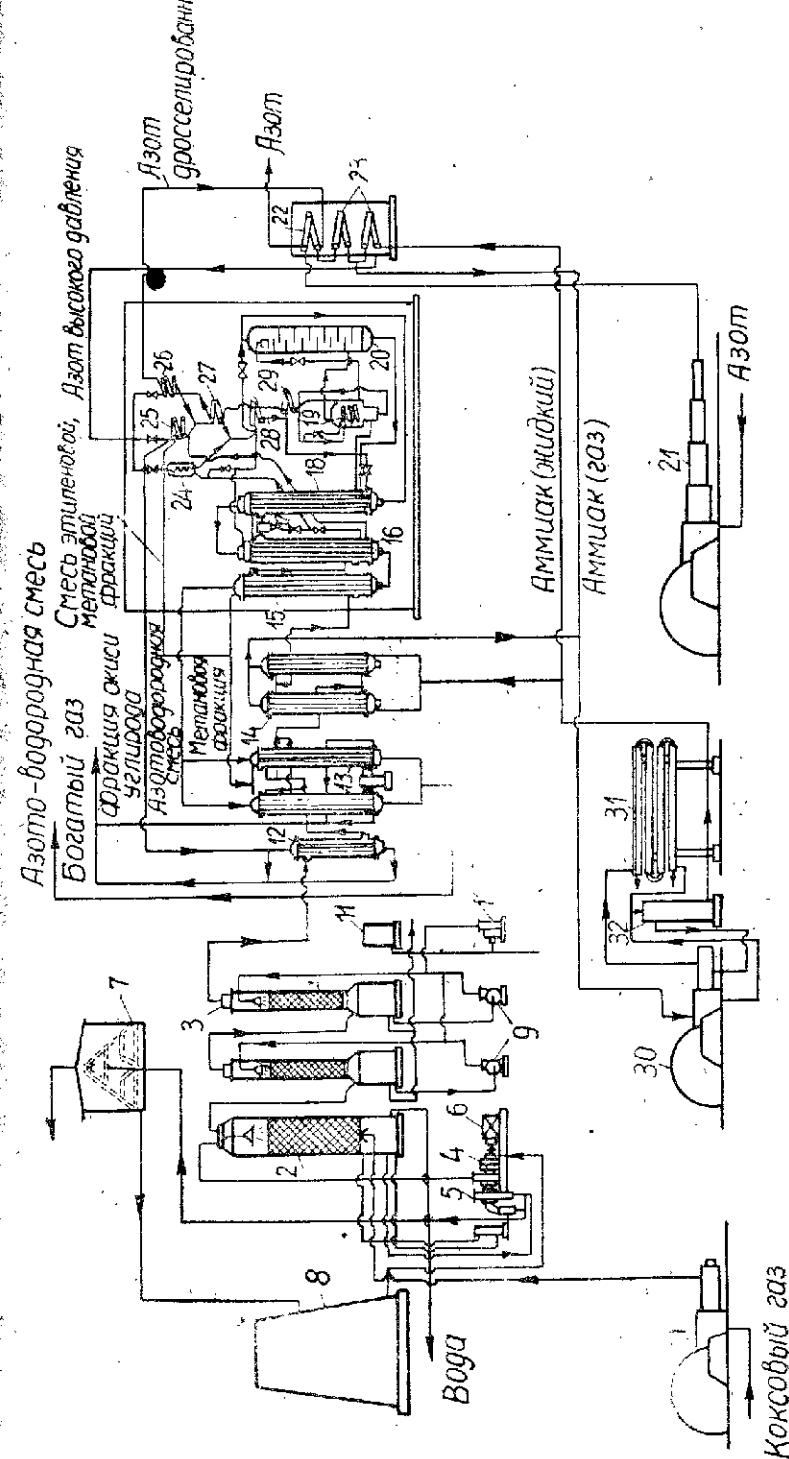


Рис. 4. Схема установки для разделения коксового газа методом глубокого охлаждения.  
1 — компрессор коксового газа; 2 — скруббер; 3 — скруббер щелочной; 4 — насос; 5 — турбина; 6 — мотор; 7 — дегазатор; 8 — градирня; 9 — насос; 10 — насос для подачи щелочи; 11 — бак; 12 — теплообменник коксового газа и СО-фракции; 13 — теплообменник коксового газа и СО-фракции; 14 — аммиачный холодильный агрегат; 15 — теплообменник «теплой ветви»; 16 — теплообменник «холодной ветви»; 17 — ловушка этилена; 18 — дегазатор; 19 — азотный испаритель; 20 — промывная колонна; 21 — компрессор для азота; 22 — теплообменник азота высокого давления; 23 — аммиачный холодильный агрегат; 24, 25, 26, 27, 28, 29 — теплообменники азота высокого давления и дросселирующей азота; 30 — конденсатор; 31 — аммиачный компрессор; 32 — конденсатор; 33 — промежуточный сосуд.

После очистки от углекислого газа коксовый газ проходит по межтрубному пространству теплообменников 12 и 13, в которых охлаждается обратными газами (продуктами разделения). Теплообменники 13 последовательно включены и периодически переключаются, чтобы по мере обмерзания первый по ходу теплообменник отеплялся коксовым газом, а во втором этот газ охлаждался. Теплообменники 12 и 13 составляют блок предварительного охлаждения.

Далее коксовый газ проходит один из холодильников 14, где охлаждается до минус 45° аммиаком, кипящим под вакуумом, и направляется в блок разделения.

В «теплой ветви» 15 коксовый газ охлаждается до минус 95—100° азото-водородной смесью и метановой фракцией. Здесь в основном происходит выделение в жидком виде пропилена и других углеводородов, имеющих более высокую температуру конденсации. В «холодной ветви» 16 коксовый газ охлаждается до минус 140—145° азото-водородной смесью, метановой и окись-углеродной фракциями. Этими же фракциями в добавочном теплообменнике 18 коксовый газ охлаждается до минус 170—175°.

В «холодной ветви» осуществляется окончательная конденсация углеводородов  $C_3$ , основного количества углеводородов  $C_2$  и небольшого количества метана. Примерный состав этиленовой фракции следующий (в % объемных):

|          |        |         |      |       |
|----------|--------|---------|------|-------|
| $C_2H_4$ | $CH_4$ | $N_2$   | $CO$ | $H_2$ |
| 40—46    | 42—46  | 1,5—2,5 | 2—3  | 2—3   |

Ловушка 17 служит для отделения жидкости, увлекаемой коксовым газом. В добавочном теплообменнике 18 конденсируется практически весь этилен и основное количество метана.

Конденсат, образующийся в добавочном теплообменнике, вместе с коксовым газом перетекает в испаритель 19, в кубе которого смешивается с газами, сжижающимися в испарителе. Примерный состав метановой фракции следующий (в % объемных):

|          |        |       |      |       |        |
|----------|--------|-------|------|-------|--------|
| $C_2H_4$ | $CH_4$ | $N_2$ | $CO$ | $H_2$ | $O_2$  |
| до 1,0   | 75—80  | 8—10  | 8—10 | 2—3   | до 0,5 |

В испарителе азота коксовый газ охлаждается до —185—190° азотом, кипящим в межтрубном пространстве. После этого он направляется в промывную колонну 20, где жидким азотом водород отмывается от небольшого количества остаточного метана, окиси углерода, кислорода, аргона и проч.

Выходящий из промывной колонны газ представляет собой бинарную смесь водорода и азота, содержащую в зависимости от температуры 83—85% водорода и 15—17% азота. Путем специальной дозировки содержание азота в смеси уже после колонны доводится до стехиометрического, т. е. до 25%.

Холод, необходимый для осуществления процесса разделения коксового газа, обеспечивается двумя холодильными циклами — аммиачным и азотным. Аммиак, как уже указывалось выше, используется также для осушки коксового газа перед его поступлением в блок разделения.

Азот сжимается в компрессоре 21 до 200 *атм*, после чего направляется в блок предварительного охлаждения, состоящий из теплообменника 22 и двух попеременно работающих аммиачных холодильников 23, которые переключаются по мере их обледенения. В теплообменнике 22 азот высокого давления охлаждается отходящим дросселированным азотом до +3°, а в аммиачном холодильнике 23 — до —40—45°. В результате аммиачного охлаждения достигается не только осушка и освобождение азота от значительного количества растворенных в нем паров масла, но также, что не менее существенно, одновременно достигается большое увеличение дроссель-эффекта Джоуля-Томсона (холодопроизводительности).

Далее азот высокого давления разветвляется на три потока и поступает в блок разделения, где проходит теплообменники 24, 25 и 26, охлаждаясь соответственно метановой, этиленовой и окись-углеродной фракциями, а также дросселированным азотом. С помощью регулирующих вентилей эти потоки распределяются таким образом, чтобы разность температур на теплом конце теплообменников была минимальной.

По выходе из теплообменников 25 и 26 азот высокого давления соединяется в один поток, охлаждаемый дальше в теплообменнике 27 дросселированным азотом до —135°. Охлажденные в теплообменниках 24 и 27 потоки азота высокого давления далее объединяются в один поток, после чего часть его дросселируется до 12 *атм* и используется для дозировки с целью получения стехиометрической азото-водородной смеси. Оставшаяся большая часть азота высокого давления подвергается дополнительному охлаждению в теплообменнике 28 до —160° и в теплообменнике 29 до —180°.

По выходе из теплообменника 29 жидкий азот высокого давления снова разветвляется на два потока: один дросселируется в межтрубное пространство испарителя азота 19, где кипит под давлением 1,5—1,8 *атм*, охлаждая коксовый газ и промывной азот; второй поток дросселируется до 12 *атм* и, охлажденный в змеевике испарителя до —190°, подается в промывную колонну 20 для отмывки из водорода примесей, нежелательных для процесса синтеза аммиака.

Азот, испаряющийся в азотном испарителе, отдает свой холод в теплообменниках 29, 27 и 26.

Подача жидкого аммиака и отсос газообразного аммиака осуществляется следующим образом. Компрессор 30 отсасывает и сжимает пары аммиака до 12—14 *атм* (в зависимости от температуры охлаждающей воды). Конденсация их произво-

дится в конденсаторе 31, откуда жидкий аммиак дросселируется в сосуд среднего давления 32. Из сосуда жидкий аммиак подводится к соответствующим холодильникам (см. рис. 13).

### Материальные потоки

Отсутствие опытных данных по фазовому равновесию для многокомпонентных смесей вынуждает нас вести расчет материальных потоков с помощью констант равновесия  $K$ , устанавливающих распределение отдельных компонентов данной смеси между паровой и жидкой фазами:

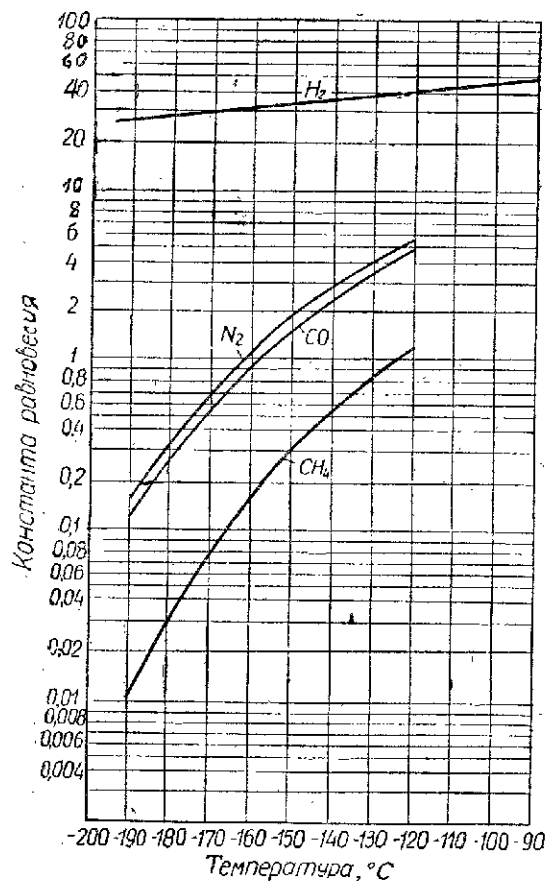


Рис. 5. Константы фазового равновесия при  $p = 13 \text{ атм.}$

где  $y$  — доля компонента в паровой фазе;  
 $x$  — равновесная доля того же компонента в жидкой фазе.

$$K = \frac{y}{x}$$

Значения констант равновесия для всех компонентов, входящих в состав коксового газа, приведены на рис. 5. В дальнейших расчетах принимаем константу равновесия для кислорода равной ее значению для окиси углерода.

Метод составления материальных балансов теплообменных аппаратов, в которых осуществляется частичная конденсация газовых смесей, зависит от того, совпадают ли направле-

ния движения вдоль теплообменной поверхности охлаждаемых газовых смесей и образующихся при этом жидких фаз (конденсатов) или нет, т. е. имеет ли место прямоточная или противоточная конденсация. Мы излагаем эти методы расчета при рассмотрении соответствующих аппаратов блока разделения. Все расчеты условно ведем на  $100 \text{ м}^3$  коксового газа

(после очистки от углекислого газа) следующего состава (в % объемных):

|              |               |                        |                        |              |             |              |
|--------------|---------------|------------------------|------------------------|--------------|-------------|--------------|
| $\text{H}_2$ | $\text{CH}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_4$ | $\text{C}_3\text{H}_6$ | $\text{N}_2$ | $\text{CO}$ | $\text{O}_2$ |
| 59           | 26            | 1,8                    | 0,70                   | 6,1          | 5,60        | 0,8          |

### Блок предварительного охлаждения

В блоке предварительного охлаждения коксовый газ предельно охлаждается до  $-25^\circ$ . При этой температуре и давлении  $13 \text{ атм}$  конденсация приведенных выше компонентов коксового газа невозможна. В теплообменниках 12 и 13 происходит лишь конденсация водяных паров, количество которых определяем для каждого аппарата отдельно.

Содержание водяных паров в  $1 \text{ м}^3$  газа при  $760 \text{ мм рт. ст.}$  составляет  $39,41 \text{ г/м}^3$  при  $35^\circ$  и  $6,82 \text{ г/м}^3$  при  $5^\circ$ .

#### Теплообменник 12

Принимаем, что начальная температура коксового газа  $+35^\circ$ , конечная  $+5^\circ$ .

$$D = \frac{100(237 + 35)}{13 \cdot 273} \cdot 39,41 - \frac{100(273 + 5)}{13 \cdot 273} \cdot 6,82 = 298,2 \text{ г.}$$

где  $D$  — количество сконденсировавшихся водяных паров, г;

#### Теплообменник 13

Аналогично находим, что в теплообменнике 13 при понижении температуры до  $-25^\circ$  (содержание паров воды  $0,64 \text{ г/м}^3$ ) вымораживается

$$D = \frac{100(237 + 5)}{13 \cdot 273} \cdot 6,82 - \frac{100(273 - 25)}{13 \cdot 273} \cdot 0,64 = 49,32 \text{ г.}$$

#### Аммиачный холодильник 14

В аммиачном холодильнике при дальнейшем охлаждении газа до  $-45^\circ$  (содержание паров воды  $0,07 \text{ г/м}^3$ ) вымораживается

$$D = \frac{100(273 - 25)}{13 \cdot 273} \cdot 0,64 - \frac{100(273 - 45)}{13 \cdot 273} \cdot 0,07 = 3,75 \text{ г.}$$

#### Теплая ветвь

В теплообменнике «теплая ветвь» коксовый газ и образующийся при его охлаждении конденсат вместе омывают теплообменную поверхность и все время движутся в одном направ-

лении. В случае прямоточной конденсации обе фазы всегда находятся в равновесии и состав их с помощью констант равновесия определяется следующим образом.

Обозначим

$L_0$  — количество конденсата, образующегося из 100 м<sup>3</sup> исходной газовой смеси, м<sup>3</sup>;

$y_1$  — начальное количество какого-либо компонента в 100 м<sup>3</sup> газовой смеси, м<sup>3</sup>;

$x_1$  — количество этого же компонента в  $L_0$  м<sup>3</sup> образовавшегося конденсата, м<sup>3</sup>.

Очевидно, что мольная доля рассматриваемого компонента в остаточном количестве газовой смеси составит

$$y'_1 = \frac{y_1 - x_1}{100 - L_0}, \quad (51)$$

а равновесная ей концентрация в конденсате

$$x'_1 = \frac{x_1}{L_0}. \quad (52)$$

Поскольку фазы находятся в равновесии, то, разделив равенство (51) на равенство (52), получаем

$$\frac{y'_1}{x'_1} = \frac{(y_1 - x_1) L_0}{(100 - L_0) x_1} = K_1, \quad (53)$$

откуда

$$\frac{y_1}{x_1} = 1 + \frac{100 - L_0}{L_0} K_1 \quad \text{и} \quad x_1 = \frac{y_1}{1 + \frac{100 - L_0}{L_0} K_1}.$$

Уравнение (53), в котором  $L_0$  и  $x_1$  являются неизвестными величинами, решается методом подбора. Задаются количеством конденсата  $L_0$ , после чего подставляют в уравнение (53) значение  $y$  для каждого компонента исходной газовой смеси и находят соответствующие им значения  $x$ . Решение этого уравнения считается правильным, если  $\sum x = L_0$ .

В тепловой ветви коксовый газ охлаждается до  $-100^\circ$ . Задаемся количеством образующегося конденсата  $L_0 = 0,2$  м<sup>3</sup> и, пользуясь уравнением (53), составляем таблицу материального баланса.

#### Значения констант равновесия

|        |        |          |          |       |      |       |
|--------|--------|----------|----------|-------|------|-------|
| $H_2$  | $CH_4$ | $C_2H_4$ | $C_3H_8$ | $N_2$ | $CO$ | $O_2$ |
| $K=45$ | 2,15   | 0,146    | 0,007    | 10,25 | 9    | 9     |

Материальный баланс тепловой ветви приводится в таблице 18.

| Компоненты | Исходный газ   |      | Конденсат                                                  |    | Остаточный газ, м <sup>3</sup> |
|------------|----------------|------|------------------------------------------------------------|----|--------------------------------|
|            | м <sup>3</sup> | %    | $x = \frac{y}{1 + \frac{100 - L_0}{L_0} K}$ м <sup>3</sup> | %  |                                |
| $H_2$      | 59,0           | 59,0 | $\frac{59}{1 + \frac{100 - 0,2}{0,2} 45} = 0,000$          |    | 59,00                          |
| $CH_4$     | 26,0           | 26,0 | $\frac{26}{1 + 499 \cdot 2,15} = 0,020$                    | 10 | 25,98                          |
| $C_2H_4$   | 1,8            | 1,8  | $\frac{1,8}{1 + 499 \cdot 0,146} = 0,026$                  | 13 | 1,774                          |
| $C_3H_8$   | 0,70           | 0,70 | $\frac{0,70}{1 + 499 \cdot 0,007} = 0,154$                 | 77 | 0,546                          |
| $N_2$      | 6,1            | 6,1  | $\frac{6,1}{1 + 499 \cdot 10,25} = 0,000$                  |    | 6,10                           |
| $CO$       | 5,50           | 5,50 | $\frac{6,30}{1 + 499,9} = 0,000$                           |    | 5,5                            |
| $O_2$      | 0,8            | 0,8  |                                                            |    | 0,8                            |

#### Холодная ветвь

В теплообменнике «холодная ветвь» охлаждаемый коксовый газ поднимается вдоль теплообменной поверхности снизу вверх, а образующийся из него конденсат стекает по трубкам сверху вниз, т. е. навстречу газовому потоку.

В случае противоточной конденсации фазы не находятся в равновесии, температура жидкой фазы всегда ниже температуры паровой фазы, и наличие температурного напора способствует массообмену между фазами. В результате массообмена жидкая фаза по мере своего стекания вниз обогащается высококипящими компонентами, а паровая ими соответственно обедняется. Поэтому противоточную конденсацию рекомендуется осуществлять во всех случаях, когда желательно получить конденсат, содержащий максимально возможное количество тяжелолетучих компонентов.

В данном случае противоточная конденсация коксового газа обеспечивает получение этиленовой фракции с предельно возможным в этих условиях содержанием этилена.

Надежного метода расчета процесса противоточной конденсации пока не существует. Ниже мы излагаем расчет состава фаз в случае противоточного охлаждения газовой смеси, сопровождающегося частичной ее конденсацией, который применим для расчета холодной ветви и испарителя азота.

Обозначим количество конденсата, приходящееся на 100 м<sup>3</sup> неконденсирующихся газов, через  $L'_0$ .

В случае противоточной конденсации при достаточном времени контакта фаз и достаточной поверхности массообмена можно принять с некоторым допущением, что фазы близки к равновесному состоянию. Таким образом, зная общее количество образующегося конденсата  $L'_0$ , количества ожигаемых отдельных компонентов газовой смеси соответственно выражают следующими уравнениями:

$$a_1 = \frac{y'_1}{K_1 100} L'_0; \quad a_2 = \frac{y'_2}{K_2 100} L'_0 \text{ и т. д.}$$

Степени извлечения этих же компонентов из газовой смеси в результате ее охлаждения выражаются следующим образом:

$$C_1 = \frac{y'_1}{K_1 100} L'_0, \quad y_1 = \frac{L'_0}{K_1 100},$$

$$C_2 = \frac{L'_0}{K_2 100}, \quad C_3 = \frac{L'_0}{K_3 100},$$

и т. д.

Из отношения этих равенств можно установить, что степени извлечения любых двух компонентов обратно пропорциональны их константам фазового равновесия:  $\frac{C_1}{C_2} = \frac{K_2}{K_1}$ ;  $\frac{C_1}{C_3} = \frac{K_3}{K_1}$  и т. д. Отсюда также следует, что  $C_2 = C_1 \frac{K_1}{K_2}$ ;  $C_3 = C_1 \frac{K_1}{K_3}$  и т. д.

Вышеуказанные равенства могут быть представлены в виде  $L'_0 = C_1 K_1 100$ ;  $L'_0 = C_2 K_2 100$  и т. д. Очевидно, что отношение общего конденсата  $L$  ко всему объему неконденсирующихся газов  $V$  и отношение  $L'_0$  к 100 м<sup>3</sup> неконденсирующихся газов должны быть между собою равны, т. е.

$$\frac{L}{V} = \frac{L'_0}{100} = \frac{C_1 K_1 100}{100} = C_1 K_1.$$

Следовательно,

$$\frac{L}{V} = C_1 K_1. \quad (54)$$

Полученное равенство (54) дает возможность воспользоваться для расчета противоточной конденсации формулой

$$C = \frac{A^{n+1} - A^*}{A^{n+1} - 1}. \quad (55)$$

Этой формулой устанавливается зависимость между величиной  $A = \frac{L}{VK}$ , величиной  $C$  и числом теоретических тарелок абсорбера  $n$ . Следует только помнить, что константы равновесия в данном случае надлежит брать при средней температуре процесса, поскольку температуры фаз по всей длине поверхности теплообмена различны.

\* Вывод формулы (55) см. стр. 78.

Расчет противоточной конденсации по изложенному выше методу применим к теплообменнику холодной ветви. В этом теплообменнике коксовый газ охлаждается до  $-145^\circ$ . Поэтому константы равновесия для всех компонентов газовой смеси определяем при средней температуре  $-120^\circ$  и  $P = 13 \text{ атм.}$

Значение констант равновесия:

$$K = \begin{matrix} \text{H}_2 & \text{CH}_4 & \text{C}_2\text{H}_6 & \text{N}_2 & \text{CO} & \text{O}_2 \\ 40,0 & 1,22 & 0,048 & 5,74 & 5,43 & 5,43 \end{matrix}$$

В качестве ведущего компонента принимаем этилен, степень его извлечения  $S = 0,8$ , а эффективность поверхности массообмена приравниваем пяти теоретическим тарелкам. Пользуясь формулой (55), определяем величину  $A$ :  $0,8 = \frac{A^{5+1} - 1}{A^{5+1} - 1}$ ,

откуда подбором находим, что  $A = \frac{L}{VK_1} = 0,94$  и  $\frac{L}{V} = 0,94 \times 0,048 = 0,045$ .

Далее, пользуясь отношением (54), определяем степени извлечения остальных компонентов:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{L}{VK_{\text{H}_2}} = \frac{0,045}{40,0} = 0,0012; \quad C_{\text{CH}_4} = \frac{0,045}{1,22} = 0,0367;$$

$$C_{\text{N}_2} = \frac{0,045}{5,74} = 0,0078; \quad C_{\text{CO}} = \frac{0,045}{5,43} = 0,0083; \quad C_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,0.$$

Составляем таблицу материального баланса теплообменника «холодная ветвь» (табл. 19).

Таблица 19

| Компоненты                    | Количество исходного газа, м <sup>3</sup> | Количество конденсата  |      | Количество остаточного газа, м <sup>3</sup> |
|-------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|------|---------------------------------------------|
|                               |                                           | м <sup>3</sup>         | %    |                                             |
| H <sub>2</sub>                | 59,00                                     | 0,0012 · 59 = 0,070    | 2,1  | 59 — 0,07 = 58,93                           |
| CH <sub>4</sub>               | 25,98                                     | 0,0367 · 25,98 = 0,950 | 27,8 | 25,98 — 0,95 = 25,03                        |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 1,774                                     | 0,8 · 1,774 = 1,428    | 50,8 | 1,774 — 1,428 = 0,346                       |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0,546                                     | 1,0 · 0,546 = 0,546    | 16,2 | 0,546 — 0,546 = 0,0                         |
| N <sub>2</sub>                | 6,10                                      | 0,0078 · 6,1 = 0,048   | 1,5  | 6,1 — 0,05 = 6,05                           |
| CO                            | 5,60                                      | 0,0083 · 5,6 = 0,046   | 1,6  | 5,6 — 0,05 = 5,55                           |
| O <sub>2</sub>                | 0,80                                      | 0,0083 · 0,8 = 0,007   | 0,0  | 0,80                                        |
|                               |                                           | Σ = 3,40               |      |                                             |

Проверяем принятую температуру коксового газа на выходе из холодной ветви.

Значения констант равновесия компонентов газовой смеси при температуре  $-145^\circ$  следующие:

$$K = \begin{matrix} \text{H}_2 & \text{CH}_4 & \text{C}_2\text{H}_6 & \text{N}_2 & \text{CO} & \text{O}_2 \\ 35 & 0,43 & 0,0077 & 3 & 2,3 & 2,3 \end{matrix}$$

Правильно выбранной температуре должно соответствовать равенство

$$\Sigma y = \Sigma x.$$

| Компоненты                    | $y$   | $x = \frac{y}{K}$ |
|-------------------------------|-------|-------------------|
| H <sub>2</sub>                | 58,93 | 1,67              |
| CH <sub>4</sub>               | 25,03 | 58,20             |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 0,246 | 31,90             |
| N <sub>2</sub>                | 6,05  | 2,40              |
| CO                            | 5,55  | 2,40              |
| O <sub>2</sub>                | 0,8   | 0,35              |

### Добавочный теплообменник

В добавочном теплообменнике коксовый газ охлаждается до температуры  $-180^\circ$ , при которой этилен конденсируется полностью.

Направление фаз вдоль теплообменной поверхности совпадает (сверху вниз), т. е. конденсация прямоточная.

Константы равновесия:

$$K = \begin{matrix} \text{H}_2 & \text{CH}_4 & \text{N}_2 & \text{CO} & \text{O}_2 \\ 29,0 & 0,035 & 0,5 & 0,42 & 0,42 \end{matrix}$$

Методика составления материального баланса в случае прямоточной конденсации рассмотрена при расчете тепловой ветви. Задаемся величиной  $L_0$  и определяем количество охлажденного газа каждого компонента по формуле (53), причем основным требованием является, чтобы  $\sum x = L_0$ . Составляем таблицу материального баланса добавочного теплообменника

Таблица 20

| Компоненты                    | Исходный газ<br>$\text{м}^3$ | Конденсат                                                  |      | Остаточный газ |       |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|------|----------------|-------|
|                               |                              | $x = \frac{y}{1 + \frac{100 - L_0}{L_0} K}$ , $\text{м}^3$ | %    | $\text{м}^3$   | %     |
| H <sub>2</sub>                | 58,93                        | $\frac{58,93}{1 + \frac{100 - 30}{30} \cdot 29} = 0,84$    | 2,8  | 58,09          | 87,26 |
| CH <sub>4</sub>               | 25,03                        | $\frac{25,03}{1 + 2,33 \cdot 0,035} = 23,00$               | 76,6 | 2,03           | 3,06  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 0,246                        | $= 0,246$                                                  | 0,8  | —              | —     |
| N <sub>2</sub>                | 6,05                         | $\frac{6,05}{1 + 2,33 \cdot 0,5} = 2,77$                   | 9,2  | 3,28           | 4,94  |
| CO                            | 5,55                         | $\frac{5,55}{1 + 2,33 \cdot 0,42} = 2,80$                  | 9,3  | 2,75           | 4,14  |
| O <sub>2</sub>                | 0,80                         | $\frac{0,8}{1 + 2,33 \cdot 0,42} = 0,40$                   | 1,3  | 0,40           | 0,60  |

### Испаритель азота

В испарителе азота коксовый газ охлаждается до  $-186^\circ$ . Конденсация, как и в холодной ветви, здесь противоточная. Константы равновесия при  $-183^\circ$ :

$$K = \begin{matrix} \text{H}_2 & \text{CH}_4 & \text{N}_2 & \text{CO} & \text{O}_2 \\ 27 & 0,022 & 0,32 & 0,26 & 0,26 \end{matrix}$$

Принимаем за ведущий компонент метан со степенью извлечения 0,6.

Поверхность массообмена испарителя приравниваем одной теоретической тарелке. Пользуясь формулой (55), определяем значение величины  $A$ :

$$0,6 = \frac{A^{1+1} - A}{A^{1+1} - 1},$$

откуда  $A = 1,50$ ;  $\frac{L}{V} = 1,50 \cdot 0,022 = 0,033$ .

Далее по формуле (54) определяем степени извлечения остальных компонентов:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{L}{VK_{\text{H}_2}} = \frac{0,033}{27} = 0,0012; \quad C_{\text{N}_2} = \frac{0,033}{0,32} = 0,1;$$

$$C_{\text{CO}} = \frac{0,033}{0,26} = 0,127.$$

Составляем таблицу материального баланса испарителя азота

Таблица 21

| Компоненты      | Количество исходного газа, $\text{м}^3$ | Количество конденсата       | Количество остаточного газа |       |
|-----------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|
|                 |                                         | $\text{м}^3$                | $\text{м}^3$                | %     |
| H <sub>2</sub>  | 58,09                                   | $0,0012 \cdot 58,09 = 0,07$ | $58,09 - 0,07 = 58,02$      | 90,00 |
| CH <sub>4</sub> | 2,03                                    | $0,6 \cdot 2,03 = 1,22$     | $2,03 - 1,22 = 0,81$        | 1,26  |
| N <sub>2</sub>  | 3,28                                    | $0,1 \cdot 3,28 = 0,33$     | $3,28 - 0,33 = 2,95$        | 4,58  |
| CO              | 2,75                                    | $0,127 \cdot 2,75 = 0,35$   | $2,75 - 0,35 = 2,40$        | 3,72  |
| O <sub>2</sub>  | 0,40                                    | $0,127 \cdot 0,4 = 0,05$    | $0,40 - 0,05 = 0,35$        | 0,54  |

Проверяем принятую температуру газа на выходе из испарителя. Значения констант равновесия компонентов газовой смеси при температуре  $-186^\circ$  следующие:

$$K = \begin{matrix} \text{H}_2 & \text{CH}_4 & \text{N}_2 & \text{CO} & \text{O}_2 \\ 26 & 0,02 & 0,3 & 0,22 & 0,16 \end{matrix}$$

Правильно выбранной температуре должно соответствовать равенство

$$\sum y = \sum x.$$

| Компоненты      | $y$                | $x = \frac{y}{K}$  |
|-----------------|--------------------|--------------------|
| H <sub>2</sub>  | 58,02              | 2,23               |
| CH <sub>4</sub> | 0,81               | 40,50              |
| N <sub>2</sub>  | 2,95               | 9,82               |
| CO              | 2,40               | 10,09              |
| O <sub>2</sub>  | 0,35               | 1,35               |
|                 | $\Sigma y = 64,53$ | $\Sigma x = 64,99$ |

Состав смеси конденсатов (метановой фракции), образовавшихся в добавочном теплообменнике и в испарителе азота, приведен в таблице 22.

Таблица 22

| Компоненты                    | Из добавочного теплообменника, м <sup>3</sup> | Из испарителя азота, м <sup>3</sup> | Общее количество |       |
|-------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------|
|                               |                                               |                                     | м <sup>3</sup>   | %     |
| H <sub>2</sub>                | 0,84                                          | 0,07                                | 0,91             | 2,85  |
| CH <sub>4</sub>               | 23,00                                         | 1,22                                | 24,22            | 75,60 |
| N <sub>2</sub>                | 2,77                                          | 0,33                                | 3,10             | 9,60  |
| CO                            | 2,80                                          | 0,35                                | 3,15             | 9,75  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 0,246                                         | -                                   | 0,246            | 0,78  |
| O <sub>2</sub>                | 0,40                                          | 0,05                                | 0,45             | 1,42  |

Температура кипения метановой фракции определяется подбором с помощью констант равновесия, чтобы соблюдалось условие

$$\Sigma y = \Sigma x.$$

### Промывная колонна

В промывной колонне осуществляется отмывка (абсорбция) метана, кислорода, аргона, окиси углерода жидким азотом, поэтому материальный баланс колонны составляем, используя формулы (54) и (55).

Вывод формулы (55) весьма прост, если принять, что константа равновесия не зависит от концентрации поглощаемого компонента.

Материальный баланс для 1-й тарелки (верхней) абсорбера напишется следующим образом:

$$V(y_2 - y_1) = L(x_1 - x_0),$$

где  $V$  — число молей нерастворившихся газов;

$L$  — число молей абсорбента;

$y_2$  и  $y_1$  — число молей до и после 1-й тарелки поглощаемого компонента, приходящееся на 1 моль нерастворившихся газов;

$x_0$  — начальная концентрация поглощаемого компонента, приходящаяся на 1 моль поглотителя (в данном случае  $x_0 = 0$ );

$x_1$  — число молей поглощаемого компонента после 1-й тарелки, приходящееся на 1 моль поглотителя.

Следовательно,

$$y_2 - y_1 = x_1.$$

В случае равновесия

$$\frac{y_1}{V} = K \frac{x_1}{L} = \frac{y_2 - y_1}{L},$$

откуда

$$y_2 = \frac{y_1(L + KV)}{KV}.$$

Заменив  $\frac{L}{KV}$  через  $A$  (абсорбционный фактор), получаем

$$y_2 = y_1(A + 1). \quad (56)$$

Материальный баланс для двух верхних тарелок выразится следующим образом:

$$V(y_3 - y_1) = Lx_2.$$

Число молей поглощенного компонента

$$y_3 - y_1 = x_2,$$

но

$$\frac{y_2}{V} = K \frac{x_2}{L} = K \frac{y_3 - y_1}{L}, \quad (57)$$

поэтому

$$y_3 = Ay_2 + y_1.$$

После подстановки вместо  $y_2$  его значения по уравнению (56) получаем

$$y_3 = y_1(A^2 + A + 1).$$

Аналогично количество молей поглощаемого вещества поступающее на 3-ю тарелку, окажется равным

$$y_4 = y_1(A^3 + A^2 + A + 1),$$

а на нижнюю ( $n$ -ую), т. е. на входе в колонну

$$y_{n+1} = y_1(A^n + A^{n-1} + \dots + A + 1)$$

или

$$y_{n+1} = y_1 \frac{A^{n+1} - 1}{A - 1}. \quad (58)$$

Зная начальное (на входе) и конечное (на выходе) количество молей, степень извлечения компонента определится следующим образом:

$$C = \frac{y_{n+1} - y_1}{y_{n+1}} = 1 - \frac{y_1}{y_{n+1}},$$

откуда

$$y_1 = y_{n+1}(1 - C).$$

Подставим полученное значение для  $y_1$  в уравнение (58):

$$y_{n+1} = y_{n+1} (1 - C) \frac{A^{n+1} - 1}{A - 1}.$$

В результате получаем, что

$$C = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1}. \quad (55)$$

Формула (55) дает возможность определить аналитическим путем необходимое количество теоретических тарелок для процесса абсорбции, если константа равновесия не зависит от концентрации поглощаемого компонента и температура процесса практически постоянна.

Путем простых преобразований получаем:

$$n = \frac{\lg \frac{A - C}{1 - C}}{\lg A} - 1.$$

Действительное число тарелок в промывной колонне равно 45. При к. п. д. ситчатой тарелки 0,32 теоретическое число тарелок абсорбера составит  $45 \cdot 0,32 = 14$ .

Предельно допускаемое содержание окиси углерода в газовой смеси на выходе из промывной колонны не должно превышать  $30 \text{ см}^3/\text{м}^3$ . Состав смеси водорода и азота после отмывки окиси углерода достаточно точно определяется по данным фазового равновесия.

При  $P = 13 \text{ атм}$  и  $-190^\circ \text{С}$  равновесная концентрация азота в водороде составляет  $\sim 17\%$ . Если пренебречь растворимостью водорода в окись углеродной фракции, то количество водорода и азота, отводимое из промывной колонны, составит  $\frac{58,02}{0,83} = 70 \text{ м}^3$ , а содержание в них окиси углерода  $70 \cdot 30 \times 10^{-6} = 21 \cdot 10^{-4} = 0,0021 \text{ м}^3$ . Следовательно, предельно возможная степень извлечения окиси углерода оказывается равной  $\frac{2,4 - 0,0021}{2,4} = 0,99875$ .

Количество жидкого азота, необходимое для отмывки окиси углерода, определим, воспользовавшись формулой (55):

$$0,99875 = \frac{A^{14+1} - A}{A^{14+1} - 1},$$

откуда

$$A = \frac{L}{KV} = 1,49.$$

Константа равновесия при температуре  $-190^\circ$  и  $13 \text{ атм}$  равна для окиси углерода 0,16, а для водорода 26.

Таким образом,  $L = KVA = 0,16 \cdot 64,53 \cdot 1,49 = 15,5 \text{ м}^3$ . Одновременно с окисью углерода поглотится небольшое ко-

личество водорода, степень извлечения которого, согласно формуле (54), равна

$$C_{H_2} = \frac{L}{VK_{H_2}} = \frac{15,5}{64,53 \cdot 26} = 0,0092.$$

Составляем таблицу материального баланса промывной колонны (табл. 23).

Таблица 23

| Компоненты       | Поступает в промывную колонну |       | Выходит из промывной колонны |  |                                          |       |
|------------------|-------------------------------|-------|------------------------------|--|------------------------------------------|-------|
|                  | Газ из испарителя азота       |       | Жидкий азот, м <sup>3</sup>  |  | Смесь Н <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>    |       |
|                  | м <sup>3</sup>                | %     |                              |  | м <sup>3</sup>                           | %     |
| H <sub>2</sub>   | 58,02                         | 90,00 |                              |  | 58,02 —<br>— 0,52 =<br>= 57,5            | 83,0  |
| CH <sub>4</sub>  | 0,81                          | 1,26  |                              |  | —<br>— 0,81 =<br>= 0,0092 =<br>= 0,52    | 7,53  |
| N <sub>2</sub>   | 2,95                          | 4,58  | 15,5                         |  | 57,5 — 57,5 =<br>0,83 — 11,8 =<br>= 11,8 | 17,0  |
| CO*              | 2,40                          | 3,72  |                              |  | —<br>— 2,4 =<br>= 0,0021                 | 62,00 |
| O <sub>2</sub> * | 0,35                          | 0,54  |                              |  | —<br>— 0,35 =<br>= 0,0021                | 22,40 |

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА АЗОТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Как уже указывалось, весь азот, необходимый для осуществления процесса разделения коксового газа в агрегате Г-7500 и получения стехиометрической азото-водородной смеси, подается под общим давлением  $200 \text{ атм}$ .

В результате составления материального баланса промывной колонны нами было определено количество азота, необходимого для отмывки окиси углерода и других примесей, содержащихся в газовой смеси на входе в промывную колонну. Надлежит еще определить количество азота, потребное для дозировки, с целью получения стехиометрической азото-водородной смеси, а также количество циркуляционного азота, расходуемого в испарителе на доохлаждение коксового газа и переохлаждение промывного азота.

#### Количество дозирочного азота

Из промывной колонны выходит смесь, содержащая  $57,5 \text{ м}^3$  водорода и  $11,8 \text{ м}^3$  азота. Отсюда количество дозирочного азота  $N_d$  составит:

$$N_d = \frac{57,5}{0,75} - 57,5 - 11,8 = 7,4 \text{ м}^3.$$

\* Содержанием  $50 \div 60 \text{ см}^3/\text{м}^3$  O<sub>2</sub> и CO в смеси азота и водорода, входящей из промывной колонны, пренебрегаем.

### Количество циркуляционного азота

Для определения количества циркуляционного азота  $N_{ц}$  составляем тепловой баланс испарителя азота, в котором единственной неизвестной величиной будет  $N_{ц}$ . Теплосодержание отдельных компонентов газовых смесей, входящих и выходящих из испарителя азота, находим по соответствующим энтальпийным диаграммам.

Теплосодержание потоков, входящих в испаритель азота ( $I_{вх}$ ):

Теплосодержание коксового газа при 13 *ата* и 87° К.

| Компоненты                           | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | CO          | O <sub>2</sub> |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------|----------------|
| Количество, м <sup>3</sup>           | 58,09          | 2,03            | 3,28           | 2,75        | 0,40           |
| Теплосодержание, ккал/м <sup>3</sup> | 27,2           | 97,5            | 75,00          | — 54,30     | 95,60          |
| Общее теплосодержание, ккал          | 1580,0         | 198,0           | 246,0          | —149,0      | 38,2           |
|                                      |                |                 |                | Σ = 1917,20 |                |

Теплосодержание конденсата при 13 *ата* и 98° К

| Компоненты                          | H <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | CO         | O <sub>2</sub> |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------|----------------|------------|----------------|
| Количество, м <sup>3</sup>          | 0,84           | 0,246                         | 23,0            | 2,77           | 2,80       | 0,4            |
| Теплосодержание ккал/м <sup>3</sup> | 18,3           | —51,80                        | —0,85           | 22,0           | —111,0     | 24,0           |
| Общее теплосодержание, ккал         | 15,5           | —12,75                        | —19,5           | 61,0           | —311,0     | 9,6            |
|                                     |                |                               |                 |                | Σ = 257,15 |                |

### Теплосодержание циркуляционного жидкого азота

Циркуляционный азот подается в испаритель в охлажденном состоянии и кипит в межтрубном пространстве при 1,6 *ата* и 81,8° К. Теплосодержание жидкого азота в этих условиях равно 11,1 ккал/м<sup>3</sup>. Общее количество тепла, вносимого циркуляционным азотом, составляет 11,1  $N_{ц}$  ккал.

Теплосодержание промывного азота

$$15,5 \cdot 22,5 = 349 \text{ ккал.}$$

Теплосодержание потоков, выходящих из испарителя азота

( $I_{вых}$ ):

Теплосодержание коксового газа при 13 *ата* и 87° К

| Компоненты                           | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | CO         | O <sub>2</sub> |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|------------|----------------|
| Количество, м <sup>3</sup>           | 58,02          | 0,81            | 2,95           | 2,40       | 0,35           |
| Теплосодержание, ккал/м <sup>3</sup> | 23,5           | 92,70           | 56,30          | —58,8      | 90,6           |
| Общее теплосодержание, ккал          | 1360,0         | 75,1            | 208,0          | —141       | 31,7           |
|                                      |                |                 |                | Σ = 1533,8 |                |

Теплосодержание 15,5 м<sup>3</sup> промывного азота при 200 *ати* и 83° К составляет

$$15,5 \cdot 17,6 = 273 \text{ ккал.}$$

Теплосодержание  $N_{ц}$  паров циркуляционного азота при 1,6 *ата* и 81,8° К равно 69  $N_{ц}$  ккал.

Теплосодержание конденсата, поступающего из добавочного теплообменника (в испарителе азота не охлаждается) составляет 257,15 ккал.

Теплосодержание конденсата, образующегося в испарителе азота, при 13 *ата* и 90° К:

| Компоненты                           | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | CO         | O <sub>2</sub> |
|--------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|------------|----------------|
| Количество, м <sup>3</sup>           | 0,07           | 1,22            | 0,33           | 0,35       | 0,05           |
| Теплосодержание, ккал/м <sup>3</sup> | 25,3           | —7,10           | 12,0           | —124,0     | 15,6           |
| Общее теплосодержание, ккал          | 1,78           | —8,66           | 3,96           | —43,4      | 0,78           |
|                                      |                |                 |                | Σ = —45,54 |                |

Поскольку  $I_{вх} = I_{вых}$ , то решая уравнение относительно  $N_{ц}$ , находим количество циркуляционного азота:

$$N_{ц} = 8,7 \text{ м}^3.$$

Общий расход азота высокого давления на 100 м<sup>3</sup> исходного коксового газа с учетом 10% запаса для промывного азота составляет

$$1,1 \cdot 15,5 + 7,4 + 8,7 = 33,15 \text{ м}^3.$$

Аналогично процессу разделения воздуха указанное количество азота высокого давления должно быть проверено с точки зрения достаточности его для обеспечения необходимого для процесса разделения количества холода. Потери холода в окружающую среду можно принять в пределах 1—1,5 ккал на 1 м<sup>3</sup> разделяемого коксового газа, а недорекуперацию для всех потоков 5°.

Методика составления тепловых балансов обычная, но теплосодержание отдельных компонентов газовой смеси рекомендуется брать по соответствующим энтальпийным диаграммам.

Исходя из материального и теплового балансов далее рассчитываются поверхности теплообменников и их размеры.

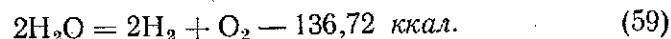
### ЛИТЕРАТУРА

- С. Я. Герш. Глубокое охлаждение, ч. I, ГЭИ, 1957.  
И. И. Гельперин, Г. М. Зеликсон и Л. Л. Рапопорт. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения ГХИ, 1953.  
В. Ф. Гогин и Л. И. Злотин. Глубокое охлаждение коксового газа. Госхимиздат, 1947.  
В. Г. Фастовский. Разделение газовых смесей. Гостехиздат, 1947.

## ГЛАВА V

### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ

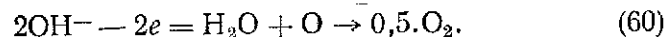
При электролитическом разложении воды получается водород и кислород по уравнению:



В промышленных условиях в качестве электролита применяют едкий натрий или лучше едкий калий. Эти вещества обладают высокой степенью диссоциации на ионы и, следовательно, большой электропроводностью.

При пропускании через электролит постоянного электрического тока гидроксильные ионы, заряженные отрицательно ( $\text{OH}^-$ -анионы), движутся к положительному полюсу, к аноду, а положительно заряженные водородные ионы ( $\text{H}^+$ -катионы) движутся к отрицательному полюсу, к катоду (рис. 6).

Движение ионов при электролизе воды рассматривается как обмен электронами между соседними молекулами. При разряде гидроксильных ионов на аноде происходит перенос электронов и выделяется кислород:



При разряде водородных ионов на катоде происходит потребление электронов и выделяется водород:

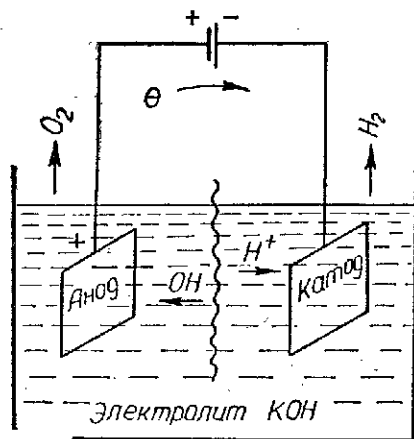
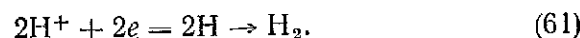


Рис. 6. Схема движения электронов в электролитической ванне.

По закону Фарадея для разложения одного грамм-эквивалента вещества необходимо затратить 96500 кулонов (ампер-секунд) электричества. Следовательно, для разложения одного грамм-моля воды необходимо затратить электричества

$$96\,500 \cdot 2 = 193\,000 \text{ ампер-секунд,}$$

или

$$\frac{193\,000}{60 \cdot 60} = 53,6 \text{ ампер-часов.}$$

Количество получаемого водорода при затрате одного ампер-часа составляет при  $0^\circ$

$$\frac{22\,400}{53,6} = 418 \text{ см}^3.$$

Одновременно получается половинное количество кислорода, а именно

$$\frac{11\,200}{53,6} = 209 \text{ см}^3.$$

Производительность электролитической ванны по водороду определяется уравнением

$$W = 418 It, \quad (62)$$

где  $I$  — сила тока, амперы;

$t$  — время электролиза, час;

$W$  — количество получаемого водорода,  $\text{см}^3$  при  $0^\circ$ .

Теоретически для получения  $1 \text{ м}^3$  водорода ( $10^6 \text{ см}^3$ ) и  $0,5 \text{ м}^3$  кислорода необходимо затратить электроэнергию

$$10^6 = 418 It,$$

откуда

$$It = 2390 \text{ ампер-часов.}$$

Для осуществления процесса электролиза воды необходимо создать определенное напряжение (теоретический потенциал разложения электролита) и известное переапряжение для преодоления сопротивления электролитической ванны.

Теоретическое напряжение для электролиза воды будет равно электродвижущей силе обратимо работающего гальванического элемента с образованием воды, у которого анодом служит кислород, а катодом — водород. Возникающая при этом электродвижущая сила равна 1,23 вольта.

Теоретическое напряжение (э. д. с.) можно определить по уравнению Гиббса—Гельмгольца:

$$V = \frac{Q}{n \cdot 96\,500 \cdot 0,239} + \frac{dV}{dt} T, \quad (63)$$

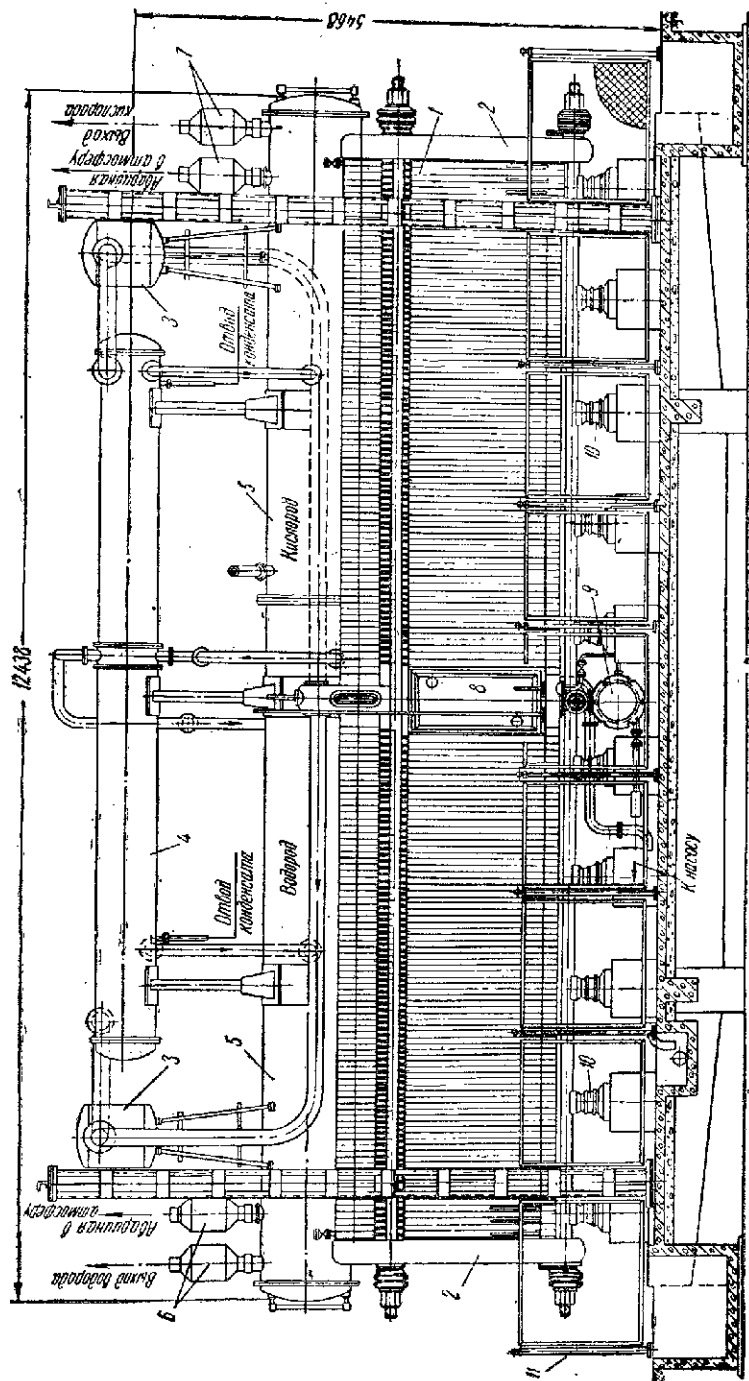


Рис. 7. Электролизер с биполярными электродами ФВ-500.

1 — электролитическая ячейка; 2 — концевые стяжные плиты; 3 — ловушки; 4 — конденсатор; 5 — горизонтальные газосборники для водорода и кислорода; 6 и 7 — стеклянные изоляционные фонари для водорода и кислорода; 8 — средняя камера; 9 — фильтр для электролита; 10 — изоляторы; 11 — ограждение.

где  $Q$  — тепловой эффект реакции, равный  $\frac{136\,720}{2} = 68\,360$  кал на 1 гмол воды;  
 96 500 — число Фарадея, ампер-секунды;  
 $n$  — число грамм-эквивалентов разлагаемого вещества, для  $H_2O$  равно 2;  
 0,239 — тепловой эквивалент электрической энергии (1 кал = 0,239 джоулей);  
 $\frac{dV}{dt}$  — температурный коэффициент электродвижущей силы, который при температурах 17—80° равен —0,0008;  
 $T$  — температура электролита, °К.

Следовательно, теоретическое напряжение при 17° составляет

$$V = \frac{68\,360}{2 \cdot 96\,500 \cdot 0,239} - 0,0008(273 + 17) = 1,25 \text{ вольта.}$$

Минимальное напряжение, необходимое для электролиза, обычно рассчитывается, исходя из затраты работы для проведения реакции (59), по уравнению

$$Q = ItV, \quad (64)$$

где  $Q$  — затрата работы на протекание реакции.

На 1 гмол при 0° необходимо затратить 68 360 кал или  $\frac{68\,360}{864} = 79,1$  ватт-часов. Отсюда

$$V = \frac{79,1}{53,6} = 1,48 \text{ вольта.}$$

Для расчета примем ванну с биполярными электродами, работающую при малой силе тока и большом напряжении.

Электродами служат металлические пластины, которые чередуются с диафрагмами, зажатыми в рамах, имеющих форму 1. Все рамы зажимаются стягивающими болтами. Электрический ток подводится к крайним рамам. Вследствие деполяризации одна сторона электрода является анодом, а другая катодом. Электролизер заполняется электролитом. Кислород выделяется у анодной части электродной пластины, а водород — у противоположной, катодной части пластины.

Общий вид электролизера приведен на рис. 7.

Выделяющиеся из ячеек водород и кислород собираются соответственно в газосборниках, расположенных над электролизером в виде горизонтальных цилиндров. Подача дистиллированной воды производится через изоляционные фонари. Электролизер расположен на фарфоровых изоляторах.

Для практического осуществления электролитического процесса и преодоления различных сопротивлений ванны нужно поддерживать перепадение. Общее напряжение определяется как сумма теоретически необходимого напряжения, пере-

напряжения, вызываемого анодом и катодом, и перенапряжения, вызываемого сопротивлением электролита и диафрагмы.

Исходя из данных об электропроводимости электролитов, приведенных на рис. 8 и 9, обычно применяют в качестве электролита едкий калий. Наименьшим сопротивлением и, следовательно, наибольшей электропроводимостью обладает 30-процентный раствор едкого калия. С повышением температуры электролита электропроводимость его увеличивается примерно на 2% на каждый градус.

Температурный градиент электропроводимости для 25,21% КОН составляет 0,0209 и для 29,4% КОН — 0,021.

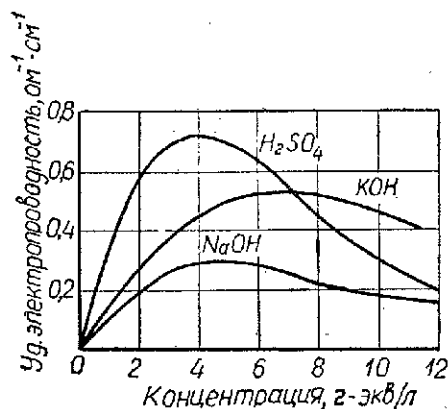


Рис. 8. Электропроводность NaOH, KOH и  $H_2SO_4$  в зависимости от их концентрации.

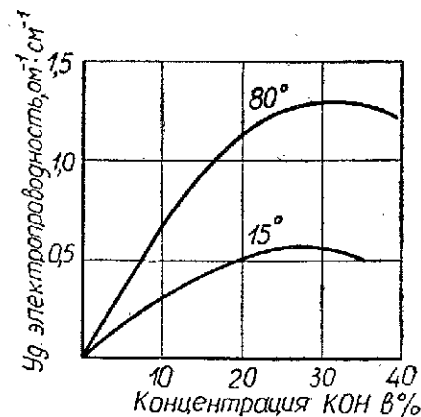


Рис. 9. Электропроводность КОН в зависимости от концентрации раствора и температуры.

Исходя из этого, электролиз необходимо вести при повышенных температурах порядка 75—80°, но не выше, так как одновременно возрастает коррозия аппаратуры, электродов и диафрагм. Желательно, чтобы расстояние между электродными пластинами было минимальным, и выбор его диктуется конструктивными соображениями. В действующих электролизерах это расстояние составляет 20—50 мм. В качестве диафрагмы применяется асбестовое полотно с вплетенными в его нити никелевыми проволочками. Увеличение толщины и плотности диафрагмы дает возможность получать более чистый водород и кислород, но одновременно увеличивается сопротивление.

Повышение плотности электрического тока — отношение силы тока к поверхности электродных пластин  $\left(\frac{I}{F}\right)$  — приводит, естественно, к увеличению производительности ванны, но одновременно растет перенапряжение и, следовательно, расход электроэнергии. Зависимость перенапряжения от плотности тока приведена на рис. 10 и 11.

Значения перенапряжения водорода или потенциала железного катода при различных плотностях тока в концентрированном растворе едкого калия приведены в таблице 24.

Значения перенапряжения кислорода или потенциала стального никелированного анода при различных плотностях тока в нормальном растворе едкого калия приведены в таблице 25.

Принимая в качестве катода железо, анода — никель и электролита — 30-процентный раствор едкого калия и проводя процесс при 75° и плотности тока 2500 ампер/м², получаем напряжение тока в ячейке равным

$$V = 1,23 + 0,31 + 0,42 = 2,0 \text{ вольта.}$$

Если учесть перенапряжение, связанное с диафрагмой, общее напряжение в ячейке составит 2,05 вольта. При 160 ячейках в электролитической ванне (размер пластин 2200 × 1600 мм), определяем необходимое напряжение, подаваемое на ванну:

$$160 \cdot 2,05 = 328 \text{ вольт.}$$

При плотности тока 2500 ампер/м² ампераж на ванну составляет

$$2,2 \cdot 1,6 \cdot 2500 = 8800 \text{ ампер.}$$

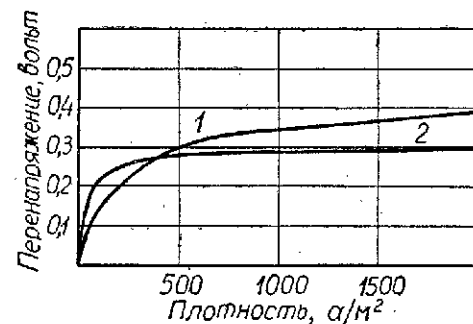


Рис. 10. Перенапряжение анода (кислорода) в зависимости от плотности тока. 1 — никель при 70—80°, 2 — никелистая сталь.

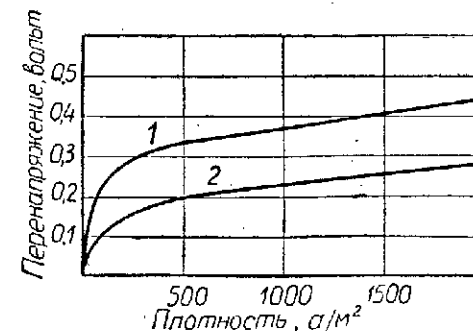


Рис. 11. Перенапряжение катода (водорода) в зависимости от плотности тока. 1 — сталь при 18°, 2 — сталь при 76—80°.

Таблица 24

| Плотность тока, ампер/м² | По данным Пфлейдерера |      | По данным Биллитера |      |
|--------------------------|-----------------------|------|---------------------|------|
|                          | 18°                   | 80°  | 18°                 | 75°  |
| 100                      | 0,35                  | 0,12 | 0,24                | 0,18 |
| 500                      | 0,35                  | 0,18 | 0,34                | 0,22 |
| 1000                     | 0,39                  | 0,22 | 0,38                | 0,25 |
| 2000                     | 0,45                  | 0,27 | 0,42                | 0,29 |

Таблица 25

| Плотность тока<br>ампер/м <sup>2</sup> | По данным Пфлейдерера |           | По данным Биллитера |      |
|----------------------------------------|-----------------------|-----------|---------------------|------|
|                                        | 18°                   | 70°       | 18°                 | 70°  |
| 100                                    | 0,4—0,24              | 0,25—0,16 | 0,3                 | —    |
| 500                                    | 0,52—0,30             | 0,39—0,24 | 0,44                | 0,28 |
| 1000                                   | 0,58—0,33             | 0,49—0,26 | 0,50                | 0,34 |
| 2000                                   | 0,56—0,30             | 0,56—0,30 | 0,56                | 0,39 |

Производительность ванны по водороду

$$W = \frac{418 \cdot 8800 \cdot 160}{10^6} = 588 \text{ м}^3/\text{час (при 0°)}.$$

Общая мощность электролизера

$$Q = \frac{8800 \cdot 328}{1000} = 2880 \text{ квт}.$$

Расход электроэнергии на 1 м<sup>3</sup> водорода и 0,5 м<sup>3</sup> кислорода (при 0°) равен

$$\frac{2880}{588} = 4,92 \text{ квт-час};$$

На один объем водорода при 20° расход электроэнергии составляет

$$\frac{2880 \cdot 273}{588(273 + 20)} = 4,57 \text{ квт-час}.$$

Электроэнергия, затрачиваемая на перенапряжение, выделяется в виде джоулевой теплоты и идет на нагрев электролита. Количество ее составляет

$$\frac{8800 \cdot 160 \cdot (2,05 - 1,23)}{1000} = 1150 \text{ квт-час}.$$

#### ЛИТЕРАТУРА

В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин. Технология электрохимических производств. Госхимиздат, 1949.

Ж. Биллитер. Промышленный электролиз водных растворов. Госхимиздат. 1959.

#### ГЛАВА VI

### РАСЧЕТ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТА И КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ГЛУБОКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ВОЗДУХА

Для получения азота из воздуха на большинстве азотно-туковых заводов СССР применяется агрегат типа Г-6800, перерабатывающий в час 6800 м<sup>3</sup> воздуха. Агрегат работает по циклу с двумя давлениями и промежуточным аммиачным охлаждением. Недостатками этого агрегата являются сравнительно небольшая производительность и большой расход электроэнергии на единицу получаемого азота. В настоящее время во ВНИИКИММАШе\*) для азотно-туковых заводов создается новый агрегат типа БР-6, производительностью 14000 м<sup>3</sup>/час чистого азота и 7300 м<sup>3</sup>/час технологического кислорода.

Для получения технологического газообразного кислорода все более широко применяются агрегаты типа БР-1 большой производительности, перерабатывающие до 75000 м<sup>3</sup> воздуха в час. Агрегаты работают по циклу низкого давления с применением турбодетандера.

Во ВНИИКИММАШе разрабатывается крупнейшая в мире установка по разделению воздуха типа БР-2. На ней будет вырабатываться до 35000 м<sup>3</sup>/час кислорода, чистый азот и криптоновый концентрат.

Для получения больших количеств жидкого кислорода или жидкого азота выпускаются аппараты типа КЖ-1600. Эти аппараты работают по циклу высокого давления с расширением большей части воздуха в поршневом детандере.

#### ОПИСАНИЕ СХЕМЫ АППАРАТА ТИПА Г-6800 (рис. 12)

Воздух из воздухоподводящей станции поступает в 1-ю ступень пятиступенчатого компрессора 18. После 2-й ступени воздух под давлением 6 атм поступает в скрубберы 17, где орошается раствором едкого натра для поглощения СО<sub>2</sub>. После скрубберов воздух, пройдя ловушку 19, разделяется

\* Всесоюзный научно-исследовательский институт кислородного машиностроения.

на два неравных потока: примерно 80% его поступает в теплообменники воздуха низкого давления 1, где охлаждается отходящим азотом до  $-20^{\circ}$ , а 20% проходит последовательно 3-ю, 4-ю и 5-ю ступени компрессора и под давлением 120—200 *атм* поступает в теплообменник воздуха высокого давления 13, где охлаждается до  $-12^{\circ}$  отходящим кислородом.

Из теплообменников 1 воздух низкого давления проходит в аммиачные теплообменники 2, куда из двухступенчатой аммиачной установки (рис. 13) поступает кипящий жидкий аммиак с температурой  $-50^{\circ}$ . За счет кипения аммиака воз-

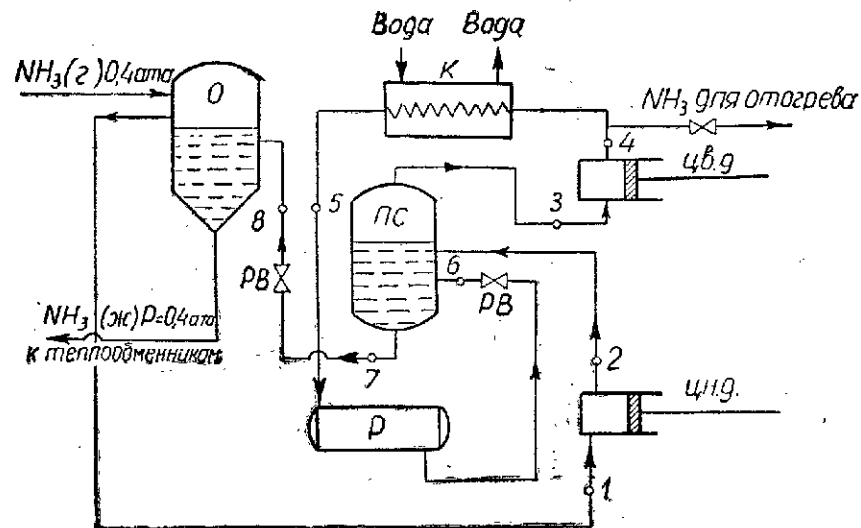


Рис. 13. Схема двухступенчатого аммиачного холодильного цикла: ц. н. д. — цилиндр низкого давления; ц. в. д. — цилиндр высокого давления; п. с. — промежуточный сосуд; к — конденсатор; Р — ресивер; О — отделитель жидкого аммиака; РВ — регулирующий вентиль.

дух низкого давления охлаждается до  $-43^{\circ}$ . После аммиачных холодильников воздух поступает в блок глубокого охлаждения. Воздух высокого давления из теплообменников 13 поступает в одну из секций аммиачного холодильника воздуха высокого давления 12, где охлаждается кипящим аммиаком до температуры  $-43^{\circ}$ , после чего поступает в блок глубокого охлаждения. Воздух низкого давления в блоке глубокого охлаждения проходит один из двух теплообменников «теплой ветви» 4 и теплообменник «холодной ветви» 5.

Воздух, идущий по межтрубному пространству теплообменников, охлаждается за счет холода азота, выходящего из верхней части промывной колонны 8. Вышедший из теплообменника «холодной ветви» воздух поступает в низ нижней ректификационной колонны 9. Теплообменники 1, 2, 4, 12, 13 парные, работают поочередно. Размораживание предварительных теплообменников 1 производится теплым воз-

духом, теплообменников 13 — подогретым в калорифере 14 кислородом, аммиачных холодильников 2 и 12 — греющим аммиаком под давлением 8—9 *атм*, а теплообменников «теплой ветви» 4 — подогретым кислородом или азотом.

Воздух высокого давления из аммиачного холодильника 12 поступает в якорный теплообменник 10, после чего, пройдя змеевик в кубе колонны, дросселируется до 6 *атм* и поступает на шестую тарелку нижней колонны.

Разделительный аппарат состоит из нижней 9 и верхней 8 колонн, основного 6 и дополнительного 7 конденсаторов. В нижней колонне под давлением 6 *атм* происходит разделение воздуха на чистый азот и обогащенный воздух (около 38—40%  $O_2$ ). Обогащенный воздух из куба нижней колонны проходит адсорберы ацетилен 11, затем поступает на дроссель и подается на 27 тарелку верхней колонны. Здесь происходит дальнейшее разделение на технически чистый азот и кислород. В результате (при работе без отбора части газа из верхней колонны) получается примерно 5000  $m^3/час$  99,99% азота и 1700—1800  $m^3/час$  92—94% кислорода.

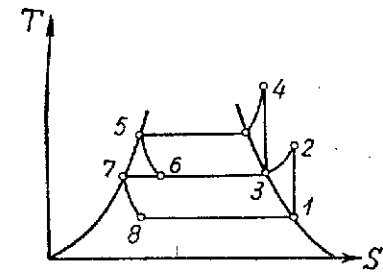


Рис. 14. Цикл двухступенчатой холодильной машины с полным промежуточным охлаждением в T-S диаграмме.

В аммиачных холодильниках 2 и 12 воздух охлаждается кипящим жидким аммиаком.

Схема двухступенчатой аммиачной холодильной установки с полным промежуточным охлаждением показана на рис. 13.

Газообразный аммиак из отделителя жидкого аммиака под давлением 0,4 *атм* засасывается в цилиндр низкого давления компрессора, где сжимается до давления около 3 *атм*. Горячий аммиак поступает в промежуточный сосуд, где за счет испарения части жидкого аммиака доводится до сухого насыщенного состояния. Из промежуточного сосуда аммиак засасывается в цилиндр высокого давления. Здесь он сжимается до конечного давления, зависящего от температуры охлаждающей воды, подаваемой в конденсатор. Сжиженный в конденсаторе аммиак сливается в ресивер, а оттуда через регулировочный вентиль РВ I дросселируется в промежуточный сосуд. Жидкий аммиак из промежуточного сосуда через дроссель РВ II поступает в отделитель жидкого аммиака, а оттуда направляется в аппаратуру по разделению воздуха или в аппаратуру по разделению коксового газа, если она имеется. Испарившийся аммиак возвращается в отделитель, а затем засасывается в цилиндр низкого давления.

Схема цикла в TS диаграмме представлена на рис. 14.

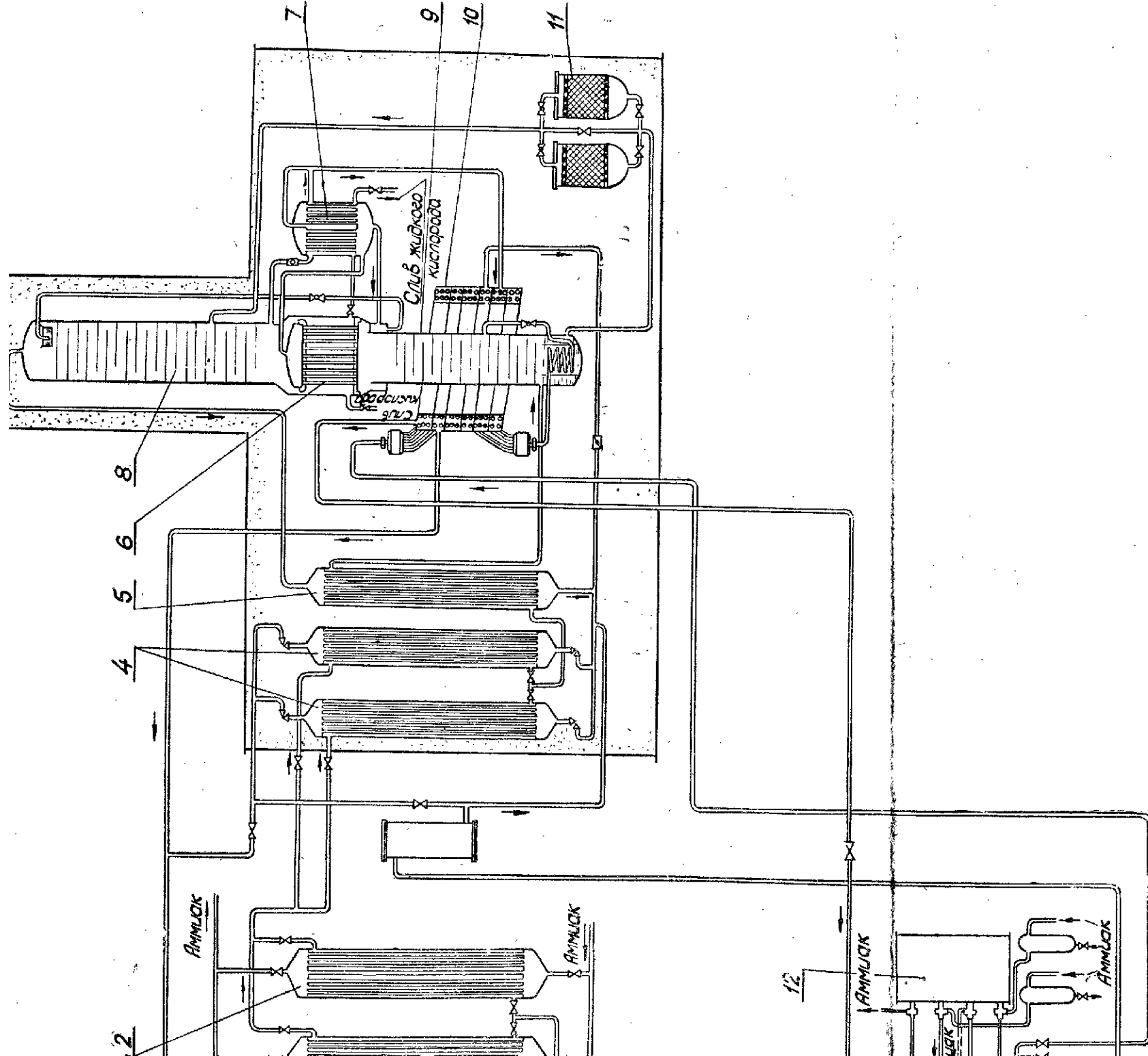


схема агрегата разделения воздуха типа Г-6800.  
 4 — теплообменник тепловой ветви; 5 — теплообменник холодной ветви, 6 — основной  
 колонна; 7 — нижняя ректификационная колонна; 8 — якорный теплообменник; 11 — адсор-  
 бция, 13 — калорифер; 14 — калорифер; 15 — насос для щелочи; 16 — бак для щело-  
 круберы; 18 — компрессор; 19 — ловушка.

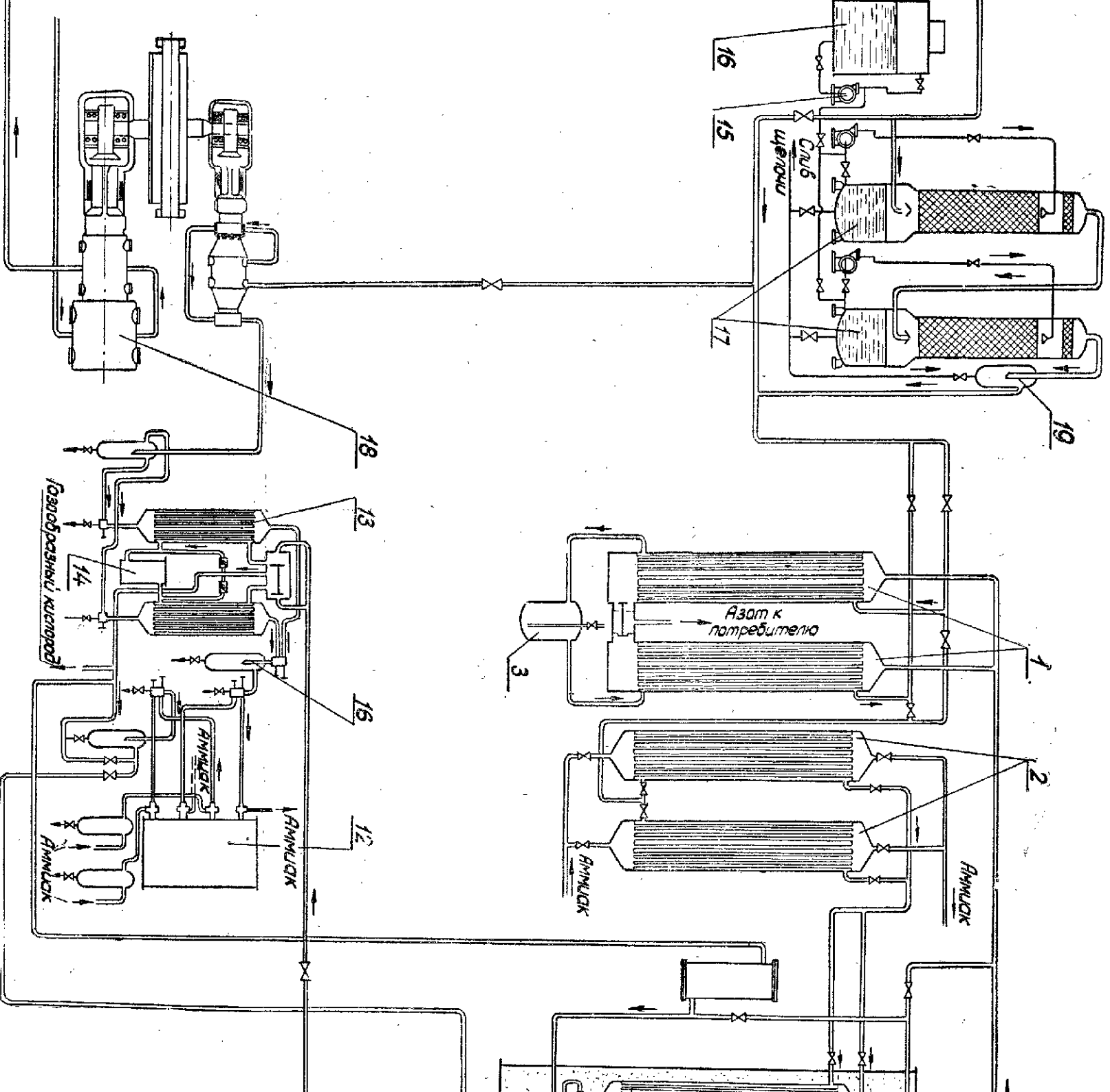


Рис. 12. Схема аппарата разделения воздуха типа  
 1 — азотные теплообменники, 2 — аммиачные теплообменники, 3 — водоотделитель, 4 — теплообменник азота,  
 5 — теплообменник азота, 6 — теплообменник азота, 7 — теплообменник азота, 8 — верхняя ректификационная  
 колонна азота, 9 — нижняя ректификационная колонна азота, 10 — нижняя ректификационная колонна азота,  
 11 — нижняя ректификационная колонна азота, 12 — аммиачный холодильник воздуха высокого давления, 13 — кислородная колонна,  
 14 — кислородная колонна, 15 — кислородная колонна, 16 — кислородная колонна, 17 — кислородная колонна,  
 18 — кислородная колонна, 19 — кислородная колонна, 20 — кислородная колонна.

Сжатый в турбокомпрессоре (на схеме не показан) до давления 6 *атм* воздух поступает в регенераторы. 20% воздуха поступает в кислородные регенераторы 1, и 80% — в азотные регенераторы 2.

В регенераторах воздух охлаждается до состояния, близкого к сухому насыщенному пару, и освобождается при этом от углекислоты и влаги. В кислородном регенераторе обратный поток превышает прямой примерно на 3%. При этом средняя разность температур на холодном конце регенераторов не превышает 9°, что обеспечивает возможность уноса обратным потоком кислорода всех примесей из регенератора. В азотных регенераторах необходимо уменьшить разность температур на холодных концах до величины, при которой азот обратного потока полностью унес бы углекислоту и влагу. Для этого ставят не два, а три регенератора. Выделение углекислоты и влаги достигается введением так называемой «петли» по методу тройного дутья. Принцип петли заключается в использовании части холодного воздуха после регенераторов для дополнительного охлаждения прямого потока в регенераторах. После прохождения через регенератор азота в том же направлении проходит «воздух петли» и выводится через петлевые клапаны 19 из середины регенератора.

Кислородные и азотные регенераторы переключаются через каждые 3 минуты. После регенераторов большая часть воздуха поступает в нижнюю ректификационную колонну 8. Другая часть, «воздух петли», после азотных регенераторов отводится в детандерный теплообменник 5, где осуществляется подогрев воздуха, идущего из нижней колонны в турбодетандер 17. В нижней колонне производится предварительное разделение воздуха на жидкий азот и обогащенный кислородом воздух. После промывки на трех тарелках отбирается примерно 25% газа, который проходит через теплообменник 5, фильтр 18 и турбокомпрессор 17, где расширяется от давления 5,8 *атм* до 1,4 *атм* и при этом охлаждается до температуры насыщения. После детандера газ через адсорбер ацетилена 4 поступает в верхнюю колонну 7.

Из куба нижней колонны 8 жидкость поступает через керамический фильтр 10 и адсорбер ацетилена 11 в нижнюю часть переохладителя 9, где охлаждается, затем дросселируется и подается в верхнюю колонну. Пары азота конденсируются в межтрубном пространстве конденсаторов 12—15; кислород кипит в трубках конденсаторов. Газообразный кислород из конденсатора 15 и верхней колонны 8 через регенераторы 1 поступает в газгольдер.

Для одновременного получения, кроме технологического кислорода, криптонового концентрата 0,1—0,2% ( $Kr + Xe$ ) и

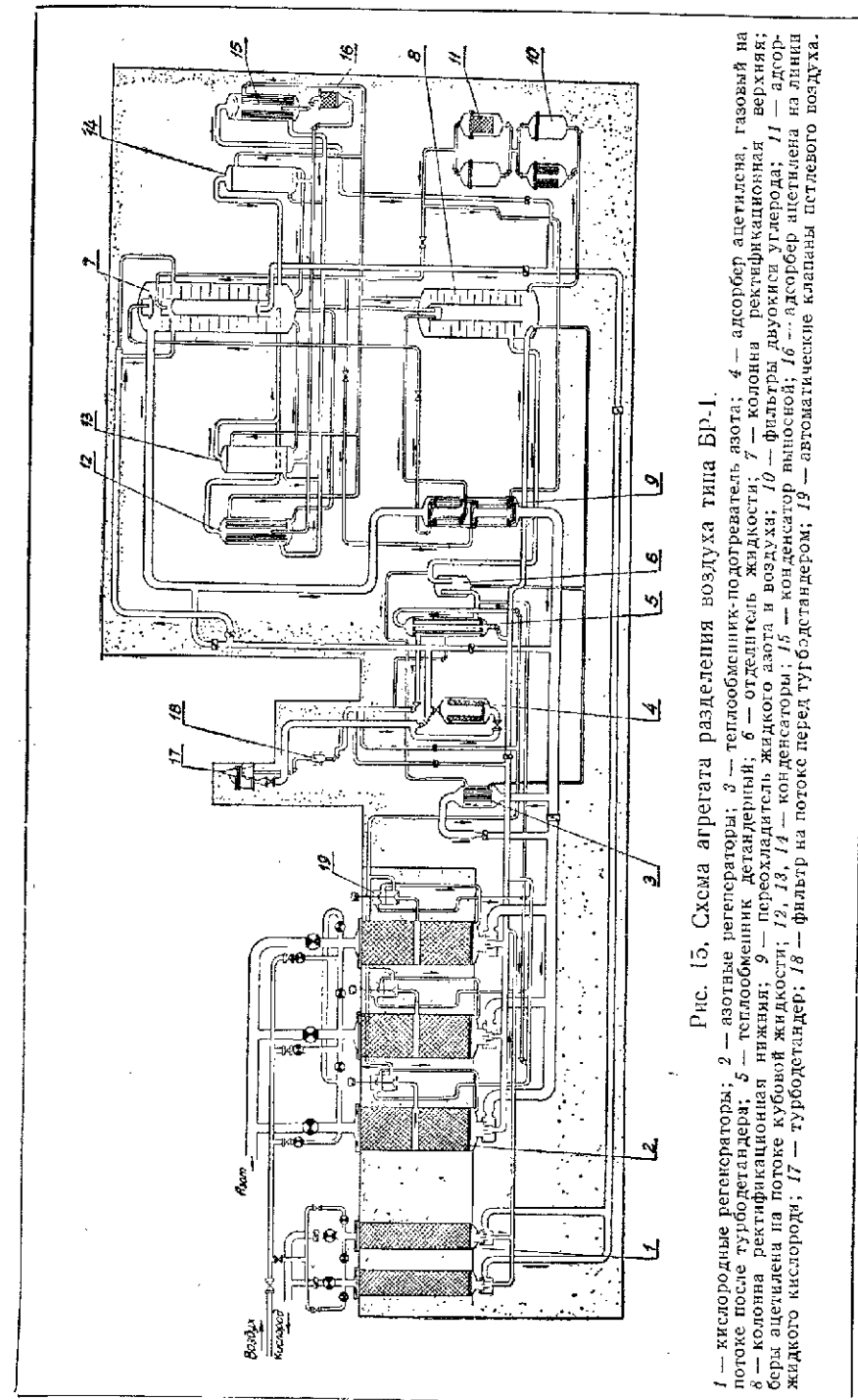


Рис. 15. Схема агрегата разделения воздуха типа БР-1.

1 — кислородные регенераторы; 2 — азотные регенераторы; 3 — теплообменник-подогреватель азота; 4 — адсорбер ацетилена, газовый на потоке после турбодетандера; 5 — теплообменник детандерный; 6 — отсекатель жидкости; 7 — колонна ректификационная верхняя; 8 — колонна ректификационная нижняя; 9 — переохладитель жидкого азота и воздуха; 10 — фильтр двуокиси углерода; 11 — адсорбер ацетилена на потоке кубовой жидкости; 12, 13, 14 — конденсаторы; 15 — конденсатор выносовой; 16 — адсорбер ацетилена на линии жидкого кислорода; 17 — турбодетандер; 18 — фильтр на потоке перед турбодетандером; 19 — автоматические клапаны на линии жидкого воздуха.

технического кислорода существует отдельный блок, который может быть подключен к основному блоку схемы.

### Материальный баланс установок по разделению воздуха

Материальные потоки в установках по разделению воздуха могут быть определены по следующим формулам.

Объем получаемого азота

$$A = B \frac{a - 20,9}{a - b}. \quad (65)$$

Объем получаемого кислорода

$$K = B \frac{20,9 - b}{a - b}. \quad (66)$$

В случае отбора грязного кислорода из середины верхней колонны объем получаемого кислорода

$$K = \frac{B(20,9 - b) - \Gamma(c - b)}{a - b}, \quad (67)$$

а объем получаемого азота

$$A = \frac{B(a - 20,9) - \Gamma(a - c)}{a - b}, \quad (68)$$

где  $B$  — объем перерабатываемого воздуха,  $\text{м}^3$ ;

$K$  — объем получаемого кислорода,  $\text{м}^3$ ;

$A$  — объем получаемого азота,  $\text{м}^3$ ;

$\Gamma$  — объем отбираемого грязного кислорода,  $\text{м}^3$ ;

$a$  — содержание чистого кислорода в полученном кислороде, %;

$b$  — содержание кислорода в полученном азоте, %;

$c$  — содержание кислорода в грязном кислороде %;

### Баланс холода в установках по разделению воздуха

В установках по разделению воздуха холод расходуется

а) на недорекуперацию, т. е. на потери вследствие разности температур на теплом конце теплообменников или регенераторов между входящим воздухом и выходящими продуктами его разделения — кислородом и азотом; обычно разность температур на теплых концах теплообменников равна примерно  $5-7^\circ$ , а регенераторов  $3-4^\circ$ ;

б) на потери в окружающую среду, чем крупнее установка, тем меньше удельные потери холода: на кислородных установках малой мощности они доходят до  $2,5-3 \text{ ккал/м}^3$  перерабатываемого воздуха, а на установке типа БР-1 они доведены до  $1,2-1,4 \text{ ккал/м}^3$ ;

в) на потери с выводимыми из аппарата сжиженными газами (жидким кислородом или жидким азотом).

Приход холода получается за счет эффекта дросселирования и за счет расширения газа с отдачей внешней работы (в поршневых детандерах или турбодетандерах).

Полученная холодопроизводительность при дросселировании определяется (рис. 16) как разность энтальпий в точке  $a$ , соответствующей температуре входа воздуха и точке  $c$ , лежащей на изоэнтальпе, проходящей через точку  $b$ , соответствующую конечному давлению воздуха после сжатия.

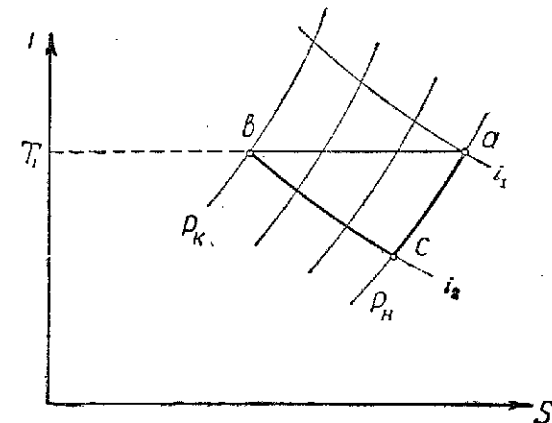


Рис. 16. Определение холодопроизводительности цикла при дросселировании.

Изотермический эффект дросселирования при расширении  $1 \text{ кг}$  воздуха от давления  $P_{\text{кон.}}$  до давления  $P_{\text{нач.}}$  будет равен

$$\Delta i_{\text{др.}} = i_1 - i_2 \text{ ккал/кг.} \quad (69)$$

Холод, полученный в детандере, с учетом коэффициента полезного действия детандера находим из уравнения

$$\Delta i_{\text{дет.}} = (i_{\text{в. д.}} - i_{\text{н. д.}}) \eta_{\text{дет.}}, \text{ ккал/кг,} \quad (70)$$

где  $i_{\text{в. д.}}$  — теплосодержание газа на входе в детандер;

$i_{\text{н. д.}}$  — теплосодержание газа на выходе из детандера при адиабатическом расширении;

$\eta_{\text{дет.}}$  — к. п. д. детандера,  $\eta$  для поршневых детандеров равен  $0,7$  до  $0,75$ , а для турбодетандеров — около  $0,8$ .

### Баланс холода установки типа Г-6800

В установке с двумя давлениями и аммиачным охлаждением (рис. 17) баланс холода необходимо проводить с учетом добавочного холода, получаемого от аммиачной холодильной машины.

Количество добавочного холода, передаваемого аммиаком воздуху высокого давления:

$$Q_{\text{ам. в. д.}} = (i'_1 - i'_3) - (i_1 - i_3).$$

Количество добавочного холода, передаваемого аммиаком воздуху низкого давления:

$$Q_{\text{ам. н. д.}} = (i'_1 - i'_2) - (i_1 - i_2).$$

Считая, что в установке 20% воздуха сжимается до высокого давления и 80% воздуха — до давления 6 ата, на-

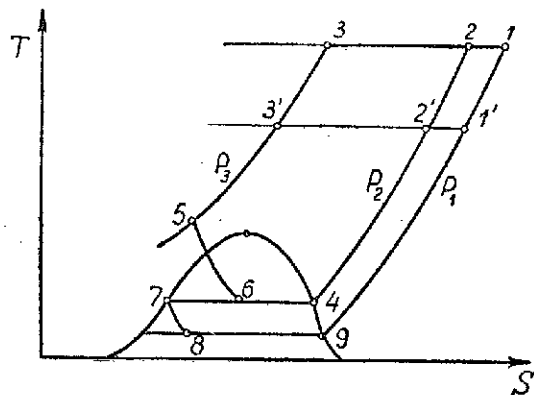


Рис. 17. Цикл с двумя давлениями воздуха в T-S диаграмме.

ходим общую холодопроизводительность; холодопроизводительность воздуха высокого давления равна

$$0,2B\gamma_B(i_1 - i_3) + 0,2B\gamma_B[(i'_1 - i'_3) - (i_1 - i_3)] = 0,2B\gamma_B(i'_1 - i'_3),$$

где  $B$  — количество перерабатываемого воздуха,  $\text{м}^3$ ;

$\gamma_B$  — удельный вес воздуха,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Аналогично для воздуха низкого давления холодопроизводительность

$$0,8B\gamma_B(i'_1 - i'_2);$$

общий приход холода

$$0,2B\gamma_B(i'_1 - i'_3) + 0,8B\gamma_B(i'_1 - i'_2).$$

Холод в аппарате Г-6800 расходуется на потери в окружающую среду, равные  $q_{\text{о. с.}}$  ккал на 1  $\text{м}^3$  перерабатываемого воздуха, и потери от недорекупации обратных потоков газообразного азота и кислорода. Приняв количество перерабатываемого в час воздуха  $B$  равным 6800  $\text{м}^3$ , чистоту

получаемого кислорода  $a = 93\%$  и содержание кислорода в азоте  $b = 0,05\%$ , находим объем получаемого кислорода  $K$ :

$$K = B \frac{20,9 - b}{a - b};$$

$$K = 6800 \frac{20,9 - 0,05}{93 - 0,05} = 1525 \text{ м}^3$$

и объем получаемого азота  $A$

$$A = B \frac{a - 20,9}{a - b};$$

$$A = 6800 \cdot \frac{93 - 20,9}{93 - 0,05} = 5275 \text{ м}^3.$$

Обозначив величину недорекупации по линии азота равной  $\Delta t_a$ , находим общую величину недорекупации по потоку азота:

$$A\gamma_a C_p^a \Delta t_a = 5275 \cdot 1,2507 \cdot 0,250 \Delta t_a,$$

где  $\gamma_a = 1,2507$  — уд. вес азота,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$C_p^a = 0,250$  — теплоемкость азота, ккал/кг. град.

Приняв величину недорекупации по линии кислорода равной  $\Delta t_k$ , находим общую величину недорекупации по потоку кислорода:

$$K\gamma_k C_p^k \Delta t_k = 1525 \cdot 1,4165 \cdot 0,220 \Delta t_k$$

где  $\gamma_k$  — удельный вес 93% кислорода, равный

$$1,4290 \cdot 0,93 + 1,2507 \cdot 0,07 = 1,4165 \text{ кг}/\text{м}^3;$$

$C_p^k$  — средняя теплоемкость, равная

$$\frac{0,2185 \cdot 1,329 + 0,250 \cdot 0,0875}{1,4165} = 0,220 \text{ ккал}/\text{кг. град}.$$

Итого, величина недорекупации

$$Q_{\text{нед.}} = 5275 \cdot 1,2507 \cdot 0,250 \Delta t_a + 1525 \cdot 1,4165 \cdot 0,220 \Delta t_k = 1650 \Delta t_a + 475 \Delta t_k.$$

Следовательно, уравнение теплового баланса аппарата Г-6800 представляется в следующем окончательном виде:

$$0,2B\gamma_B(i_1^{228} - i_x^{228}) + 0,8B\gamma_B(i_1^{228} - i_6^{228}) = 1650 \Delta t_a + 475 \Delta t_k + Bq_{\text{о. с.}}$$

Приняв недорекупацию по потоку азота и кислорода 7°C, температуру после аммиачных холодильников 228° К, давление воздуха низкого давления 6 ата и потери в окружающую среду 1,5 ккал/м<sup>3</sup> перерабатываемого воздуха, находим необходимое давление воздуха высокого давления. Теплосодержание воздуха при 1 ата и 228° К  $i_1^{228} = 105,0$  ккал/кг, а при 6 ата и 228° К  $i_6^{228} = 104,5$  ккал/кг.

Таким образом, уравнение теплового баланса принимает выражение

$$0,2 \cdot 6800 \cdot 1,293 \cdot (105,0 - i_x^{228}) + 0,8 \cdot 6800 \cdot 1,293 (105 - 104,5) = 1650 \cdot 7 + 450 \cdot 7 + 6800 \cdot 1,5,$$

откуда

$$i_x^{228} = 92,8 \text{ ккал/кг.}$$

Находим по  $TS$  диаграмме для воздуха, что точка с температурой  $228^\circ \text{ К}$  и теплосодержанием  $i = 92,8 \text{ ккал/кг}$  лежит на изобаре  $P = 130 \text{ ата}$ , т. е. конечное давление воздуха высокого давления равно  $130 \text{ кг/см}^2$ .

### Баланс холода установки типа КЖ

Установка для получения жидкого кислорода (или жидкого азота) производительностью  $1600 \text{ кг}$  жидкости в час работает по циклу высокого давления со сжатием воздуха до  $170-108 \text{ атм}$  и последующим расширением большей его части в поршневом детандере. Принимаем чистоту жидкого кислорода (ГОСТ 6331-52) равной  $99,2\%$ . Отходящий азот имеет чистоту  $97\%$ .

Находим количество  $B \text{ м}^3$  перерабатываемого воздуха:

$$K = B \frac{20,9 - b}{a - b}.$$

Решая относительно  $B$ , получаем

$$B = K \frac{a - b}{20,9 - b}.$$

Подставляем соответствующие значения:

$$B = \frac{1600}{1,429} \cdot \frac{99,2 - 3}{20,9 - 3} \approx 6050 \text{ м}^3/\text{час},$$

где  $1,429$  — удельный вес газообразного азота,  $\text{кг/м}^3$ .

Газообразного азота уходит

$$A = B \frac{a - 20,9}{a - b};$$

$$A = 6050 \frac{99,2 - 20,9}{99,2 - 3} = 4920 \text{ м}^3.$$

Уравнение теплового баланса установки с получением жидкого кислорода и расширением воздуха высокого давления в детандере состоит из следующих частей.

Приход холода от эффекта дросселирования

$$B \gamma_B (i_1^{303} - i_{180}^{303}).$$

Холод, полученный в поршневом детандере при прохождении через него  $1 \text{ кг}$  воздуха и расширении его от  $180$  до  $6 \text{ ата}$ :

$$\Delta i_{\text{п. д.}} = (i_{180}^m - i_6^{ad.}) \eta_{\text{п. д.}},$$

где  $i_{180}^m$  — теплосодержание  $1 \text{ кг}$  воздуха при давлении и температуре, соответствующих входу в детандер;

$i_6^{ad.}$  — теплосодержание  $1 \text{ кг}$  воздуха при давлении и температуре, соответствующих выходу воздуха из детандера, в случае адиабатического расширения;

$\eta_{\text{п. д.}}$  — коэффициент полезного действия детандера (для поршневых детандеров можно принимать  $\eta \leq 0,75$  а для турбодетандеров  $\eta \leq 0,8$ ).

Обозначив количество воздуха, проходящего в час через детандер, равным  $B_{\text{дет.}} \text{ м}^3$ , определяем приход холода при прохождении воздуха через детандер:

$$B_{\text{дет.}} \gamma_B \Delta i_{\text{п. д.}} = B_{\text{дет.}} \gamma_B (i_{180}^m - i_6^{ad.}) \eta_{\text{п. д.}}$$

### Расход холода в аппарате

Холод расходуется

на недорекуперацию уходящего из аппарата азота:

$$A \gamma_a C_p \Delta t_a$$

и на потери холода с выводимым из аппарата жидким кислородом.

Количество холода, выводимого с кислородом, равно количеству килограммов жидкого кислорода —  $K \gamma_k$ , умноженному на разность между теплосодержаниями газообразного кислорода при  $1 \text{ ата}$  и  $303^\circ \text{ К}$  и жидкого кислорода при  $1 \text{ ата}$ :

$$K \gamma_k (i_1^{303} - i_1^{ж}).$$

Теплосодержание находится по энтропийной диаграмме для кислорода по изобаре  $1 \text{ ата}$  на пограничной кривой жидкость — насыщенный пар.

Холод расходуется также на потери в окружающую среду:

$$q_{\text{о. с.}}$$

Таким образом, тепловой баланс представляется следующим уравнением:

$$B \gamma_B (i_1^{303} - i_{180}^{303}) + B_{\text{дет.}} \gamma_B (i_{180}^m - i_6^{ad.}) \eta_{\text{п. д.}} = A \gamma_a C_p \Delta t_a + K \gamma_k (i_1^{303} - i_1^{ж}) + B \cdot q_{\text{о. с.}}$$

Из уравнения теплового баланса определяем количество воздуха, который должен быть подведен к детандеру.

Температура воздуха перед входом в детандер равна  $278^\circ \text{ К}$  ( $+5^\circ \text{ С}$ ); начальное давление  $180$ , конечное —  $6,5 \text{ ата}$ , к. п. д. детандера  $0,75$ , потери в окружающую среду принимаем равными  $1,5 \text{ ккал/м}^3$  перерабатываемого воздуха, недорекуперация  $\Delta t_a = 7^\circ$ .

По диаграмме для воздуха:

$$i_{110}^{278} = 107 \text{ ккал/кг}; \quad i_{6,5}^{a0} = 72,3 \text{ ккал/кг}; \\ i_{180}^{303} = 115,5 \text{ ккал/кг}; \quad i_1^{303} = 123 \text{ ккал/кг}.$$

По диаграмме для кислорода:

$$i_{102}^{303} = 112,8 \text{ ккал/кг}; \quad i_{102}^{oc} = 14,8 \text{ ккал/кг}.$$

Подставляя в уравнение теплового баланса, получим

$$6050 \cdot 1,293 \cdot (123 - 115,5) + B_{\text{дет.}} \cdot 1,293 (107 - 72,3) \cdot 0,75 = \\ = 4920 \cdot 1,2507 \cdot 0,250 \cdot 7 + 1600 \cdot (112,8 - 14,8) + 6050 \cdot 1,5,$$

откуда количество воздуха, направляемого в детандер,

$$B_{\text{дет.}} = 3200 \text{ м}^3/\text{час};$$

### Баланс холода установки типа БР-1

Баланс холода в установке, работающей по циклу низкого давления с применением турбодетандера (рис. 18).

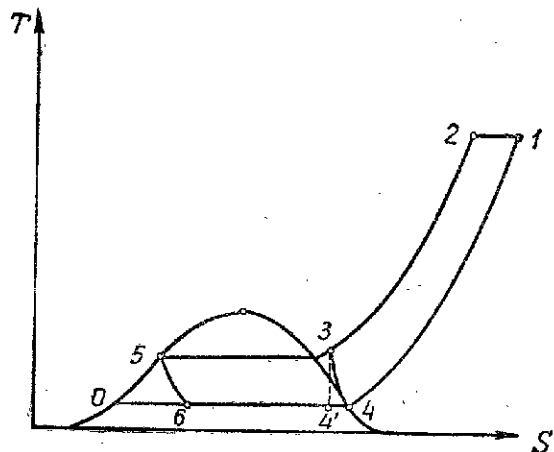


Рис. 18. Цикл низкого давления с турбодетандером в T-S диаграмме.

При наличии дополнительного блока в установке получается: технологического кислорода  $K_1 = 12500 \text{ м}^3/\text{час}$ ; технического кислорода при давлении 500 мм в. с.  $K_2 = 425 \text{ м}^3/\text{час}$ ; технического кислорода при давлении 165 атм  $K_3 = 75 \text{ м}^3/\text{час}$ ; криптонового концентрата (0,1% Kr)  $K_4 = 70 \text{ м}^3/\text{час}$ .

Приняв концентрацию технологического кислорода равной 95%, концентрацию технического кислорода — 99,5%, и концентрацию азота — 98,5%, находим количество перерабатываемого воздуха.

Количество воздуха  $B_1 \text{ м}^3/\text{час}$  для получения технологического кислорода

$$B_1 = K_1 \frac{a_1 - b}{20,9 - b},$$

где  $a_1 = 95$ ,  $b = 1,5$ ,  $K_1 = 12500$ .

Количество воздуха  $B_2 \text{ м}^3/\text{час}$  для получения технического кислорода и криптоновой фракции составляет

$$B_2 = (K_2 + K_3 + K_4) \frac{a_2 - b}{20,9 - b},$$

где  $a_2 = 99,5$ ,  $b = 1,5$ .

Общее количество воздуха

$$B = B_1 + B_2 = \frac{K_1(a_1 - b) + (K_2 + K_3 + K_4)(a_2 - b)}{20,9 - b} \text{ м}^3/\text{час}.$$

Подставляя соответствующие значения, получаем общее количество перерабатываемого воздуха:

$$B = \frac{12500(95 - 1,5) + (425 + 75 + 70)(99,5 - 1,5)}{20,9 - 1,5} = 63100 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Количество отводимого азота  $A \text{ м}^3$ .

$$A = 63100 - 12500 - (475 + 75 + 70) \approx 50000 \text{ м}^3/\text{час}.$$

(возврат кислорода после дальнейшей переработки криптонового концентрата не учитываем).

Приняв давление после турбокомпрессора равным 7 атм,isdорекуперацию на теплых концах кислородных и азотных регенераторов равной 4°, потери в окружающую среду 1,25 ккал/м³ перерабатываемого воздуха, к. п. д. турбодетандера  $\eta = 0,8$ , составляем уравнение теплового баланса установки:

$$B\Delta i_{\text{др.}}^a + B_{\text{дет.}}\Delta i_{\text{дет.}} = Bq_{\text{o.c.}} + K_1\gamma_k C_p \Delta t_{\text{рег.}}^k + A\gamma_a C_p \Delta t_{\text{рег.}}^a + \\ + K_2\gamma_k C_p \Delta t_m + K_3\gamma_k (C_p^{100} \Delta t_m + \Delta i_k) + K_4\gamma_4 (i_1^{303} - i_1^{oc}),$$

где приход холода, полученного от дросселирования воздуха от 7 до 1 атм, равен  $B\gamma_B (i_1^{302} - i_7^{303})$ .

Холод, получаемый в турбодетандере,

$$\Delta i_{\text{т.д.}} = (i_6^T - i_{1,4}^{a0}) \eta_{\text{т.д.}}$$

Общее количество холода, полученного в турбодетандере при давлении перед турбодетандером 6 атм и давлении после него 1,4 атм, равно

$$B_{\text{дет.}} \gamma_B (i_6^T - i_{1,4}^{a0}) \eta_{\text{т.д.}}$$

Потери холода в окружающую среду составляют

$$Bq_{\text{o.c.}}$$

Потери холода с технологическим кислородом равны

$$K_1 C_p \Delta t_{\text{рег.}}^k.$$

Потери холода с уходящим азотом

$$AC_p \Delta t_{\text{рег.}}$$

где  $\Delta t_{\text{рег.}}$  и  $\Delta t_{\text{рег.}}^a$  — недорекуперации на теплых концах кислородных и азотных регенераторов.

Потери холода с техническим кислородом низкого давления

$$K_2 \gamma_k C_p \Delta t_m,$$

где  $\Delta t_m$  — недорекуперация технического кислорода.

Потери холода с техническим кислородом высокого давления равны

$$K_3 \gamma_k (C_p^{100} \Delta t_m + \Delta i_k),$$

где  $\Delta i_k$  — обратный дроссельный эффект при получении технического кислорода с использованием насоса

$$\Delta i_k = i^1 - i^{100},$$

где 100 *ата* — среднее давление после насоса при наполнении баллонов до 165 *ата*.

Потери холода с жидкой криптоно-ксеноновой фракцией, выводимой из дополнительного блока, составляют

$$K_4 \gamma_k (i_1^{303} - i_{1,4}^{\text{ж}}),$$

где  $i_{1,4}^{\text{ж}}$  — теплосодержание жидкого кислорода.

Из уравнения теплового баланса найдем количество обогащенного воздуха, подводимого к турбодетандеру:

$$B \gamma_B (i_1^{303} - i_7^{303}) = 63\,100 \cdot 1,293 \cdot (123 - 122,7) = 24\,600 \text{ ккал};$$

приняв температуру перед детандером  $T = 120^\circ \text{К}$ , получим

$$B_{\text{дет.}} \gamma_B (i_6^T - i_{1,4}^{\text{ад}}) = B_{\text{дет.}} 1,293 (77 - 68,5) 0,8 = B_{\text{дет.}} 8,7.$$

Приняв потери в окружающую среду  $q_{\text{о.с.}} = 1,25 \text{ ккал/м}^3$  перерабатываемого воздуха, получаем

$$B q_{\text{о.с.}} = 63\,100 \cdot 1,25 = 78\,800 \text{ ккал.}$$

Потери от недорекуперации технологического кислорода равны

$$K_1 \gamma_k C_p^k \Delta t_{\text{рег.}}^k = 12\,500 \cdot 1,429 \cdot 0,2185 \cdot 4 = 15\,500 \text{ ккал.}$$

Потери от недорекуперации азота составляют

$$A \gamma_a C_p^a \Delta t_{\text{рег.}}^a = 50\,000 \cdot 1,2507 \cdot 0,250 \cdot 4 = 62\,500 \text{ ккал.}$$

Потери от недорекуперации технического кислорода низкого давления

$$K_2 \gamma_k C_p \Delta t_m = 425 \cdot 1,429 \cdot 0,2185 \cdot 10 = 1300 \text{ ккал.}$$

Потери холода с техническим кислородом высокого давления равны

$$K_3 \gamma_k (C_p^{100} \Delta t_m + \Delta i_k) = 75 \cdot 1,429 (0,288 \cdot 10 + 4,5) = 800 \text{ ккал.}$$

где  $C_p^{100} = 0,288$  теплоемкость кислорода при 100 *ата* и 300° К, обратный дроссельный эффект —  $\Delta i_k = i' - i^{100} = 111,5 - 107 = 4,5 \text{ ккал/кг}$ .

Потери холода с жидкой криптоно-ксеноновой фракцией

$$K_4 \gamma_k (i_1^{303} - i_{1,4}^{\text{ж}}) = 70 \cdot 1,429 (112,8 - 15) = 9800 \text{ ккал.}$$

Подставляя в уравнение теплового баланса найденные значения, получим  $24\,600 + 8,7 B_{\text{дет.}} = 78\,800 + 15\,500 + 62\,500 + 1300 + 800 + 9800$ , откуда количество воздуха, направляемого в детандер, равно

$$\frac{144\,100}{8,7} = 16\,550 \text{ м}^3/\text{час},$$

или  $\frac{16\,550}{63\,100} = 0,26 \text{ м}^3/\text{м}^3$  перерабатываемого воздуха.

### Расчет ректификационной колонны для разделения воздуха

Для расчета колонны двукратной ректификации воздуха (рис. 19) необходимо составить материальный и тепловой балансы отдельно для нижней и верхней колонн.

Составляем материальные балансы нижней колонны.

Общий баланс:

$$B = R + D; \quad (71)$$

Баланс по кислороду:

$$B \cdot 20,9 = R x_R + D x_D. \quad (72)$$

Решая совместно оба уравнения, получим количество кислородной жидкости в кубе колонны:

$$R = B \frac{x_D - 20,9}{x_D - x_R}. \quad (73)$$

Количество азотной флегмы в карманах конденсатора

$$D = B \frac{20,9 - x_R}{x_D - x_R}, \quad (74)$$

где  $B$  — количество перерабатываемого воздуха;

$R$  — количество кислородной жидкости в кубе колонны;

$D$  — количество азотной флегмы в карманах нижней колонны;

$x_R$  — содержание кислорода в кислородной жидкости, %;

$x_D$  — содержание кислорода в азотной флегме, %.

Для верхней колонны также составляем балансы.

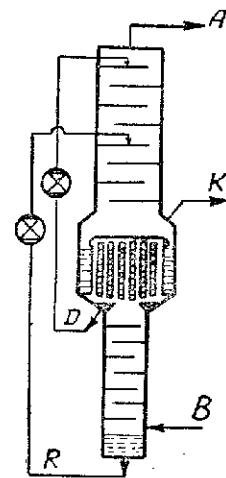


Рис. 19. Ректификационная колонна для разделения воздуха.

Общий баланс:

$$B = A + K.$$

Баланс по кислороду:

$$B_{20,9} = Ab + Ka.$$

Решая совместно эти уравнения, получим приведенные ранее уравнения (65) и (66),

т. е.

$$A = B \frac{a - 20,9}{a - b};$$

$$K = B \frac{20,9 - b}{a - b}.$$

Зная давление над уровнем кипения кислорода в конденсаторе и учитывая высоту гидростатического столба жидкости, находим температуру кипения кислорода. Задавшись температурным напором в конденсаторе (обычно от 2,5 до 4°), находим температуру конденсации азота, а следовательно, и давление в нижней колонне.

Тепловая нагрузка конденсатора определяется на основании теплового баланса нижней колонны:

$$Bi_B + Bq_{o.c.}^{n.k.} = Ri_R + Di_D + Q_k,$$

где  $q_{o.c.}^{n.k.}$  — потери в окружающую среду нижней колонной, ккал/м³ перерабатываемого воздуха;

$Q_k$  — тепловая нагрузка конденсатора;

$i_B$ ,  $i_R$ , и  $i_D$  — соответственно теплосодержание воздуха, жидкости куба колонны и жидкости карманов конденсатора, ккал/м³;

Найденная величина  $Q_k$  проверяется по тепловому балансу верхней колонны

$$Ri_R + Di_D + Bq_{o.c.}^{n.k.} + Q_k = Ai_A + Ki_k,$$

где  $q_{o.c.}^{n.k.}$  — потери в окружающую среду верхней колонной, ккал/м³ перерабатываемого воздуха;

$i_A$  и  $i_k$  — соответственно теплосодержание азота и кислорода на выходе из верхней колонны.

Диаметр ректификационной колонны определяется по формуле

$$d = \sqrt{\frac{4GV}{\pi \cdot 3600 \cdot \omega}}, \quad (75)$$

где  $G$  — количество поднимающихся паров, кг/час;

$V$  — удельный объем пара, м³/кг;

$\omega$  — скорость паров, м/сек.

В установках по разделению воздуха, для ситчатых тарелок, скорости на основании практических данных принимают для нижней колонны ( $P = 5 - 6 \text{ атм}$ ) от 0,15 до 0,25 м/сек; для верхней колонны ( $P = 1,3 - 1,4 \text{ атм}$ ) от 0,25 до 0,5 м/сек.

Для крупных установок скорость паров увеличивается до 1 м/сек.

Высота колонны зависит от числа тарелок и расстояния между ними. В колоннах для разделения воздуха последнее принимают равным от 90 до 120 мм.

Число тарелок в колоннах разделения воздуха показано в таблице 26.

Таблица 26

| Колонна           | Число тарелок в агрегатах типа |      |    |
|-------------------|--------------------------------|------|----|
|                   | Г-6800                         | БР-1 | КЖ |
| Верхняя . . . . . | 36                             | 36   | 42 |
| Нижняя . . . . .  | 24                             | 24   | 24 |

Методика расчета количества энергии, потребного для сжатия воздуха, приведена в главе VII.

Количество энергии, возвращаемое при работе детандера,

$$N_{дет.} = \frac{B_{дет.} \gamma_B (i_{в.д.} - i_{ад.}) \eta_{дет.}}{860} \text{ квт. час}, \quad (76)$$

где  $B_{дет.}$  — количество воздуха, поступающего в детандер, м³/час;

$\gamma_B$  — удельный вес воздуха, кг/м³;

$i_{в.д.}$  — теплосодержание воздуха на входе в детандер, ккал/кг;

$i_{ад.}$  — теплосодержание воздуха на выходе из детандера при адиабатическом расширении, ккал/кг;

$\eta_{дет.}$  — к. п. д. детандера.

## ЛИТЕРАТУРА

С. Я. Герш. Глубокое охлаждение, ч. 1, изд. 3, ГЭИ, 1957; ч. 2, изд. 2, «Сов. наука», 1949.

И. И. Гельперин, Г. М. Зеликсон и Л. Л. Рапопорт. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения, ГХИ, 1953.

М. П. Малков и К. Ф. Павлов. Справочник по глубокому охлаждению, ГТИ, 1947.

Л. М. Розенфельд и А. Г. Ткачев. Холодильные машины и аппараты, Госторгиздат, 1955.

В. Г. Фастовский. Разделение газовых смесей. ГХИ, 1947.

Машины и аппараты установок разделения воздуха методом глубокого охлаждения. Атлас конструкций под ред. И. П. Усюкина, Машгиз, 1959.

## ГЛАВА VII

### РАСЧЕТ КОМПРЕССОРОВ ДЛЯ СЖАТИЯ ГАЗОВ

Современные азотно-туковые заводы оборудованы значительным количеством мощных компрессоров высокого давления. При конверсионном методе получения азото-водородной смеси газ после выхода из цеха конверсии поступает в цех компрессии, где сжимается в первых трех ступенях до давления 28 *ата*, затем направляется на очистку от углекислоты. В результате очистки объем газа уменьшается примерно на 28%. После этого газ поступает последовательно в 4-ю, 5-ю и 6-ю ступени, где сжимается до 300 *ата* и опять направляется на очистку от окиси углерода и на синтез аммиака (компрессор типа 1Г-226/320, производительностью 16 000 *м³/час*).

При получении азото-водородной смеси методом глубокого охлаждения коксового газа азото-водородная смесь на выходе из блока глубокого охлаждения находится под давлением 12 *ата* и ее в компрессоре дожимают до давления 300 *ата* (компрессор типа 3Г-83-10/320). При этом же способе производства азото-водородной смеси необходимы компрессоры для подачи воздуха высокого давления в аппаратуру по разделению воздуха, компрессоры для подачи азота в блок разделения коксового газа, сжимающие азот от 1 до 220 *ата*, и компрессоры для сжатия коксового газа от 1 до 13 *ата* (компрессоры типов 3Г-141/13; 5КГ-100/13).

При всех способах синтеза аммиака необходимы компрессоры для циркуляции азото-водородной смеси, сжимающие газ от 280 до 300 *ата* (например, компрессоры типа 5Г-3-285/320 и 5Г-6-285/320).

Для получения жидкого кислорода в аппаратах типа КЖ-1600 применяются двухрядные пятиступенчатые компрессоры типа 3Г-100/200.

В азотной промышленности применяются главным образом поршневые, горизонтальные, многоступенчатые компрессоры. В СССР эти машины выполняются на нормализованных базах горизонтального типа. Базой машины является группа

узлов, составляющих раму, кривошипно-шатунный механизм компрессора и связанные с ними узлы масляного хозяйства.

Ниже приводится таблица нормализованных баз крупных горизонтальных компрессоров (табл. 27).

Таблица 27

| Основные технические данные                                                               | Тип базы |      |            |      |            |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------|------------|------|------------|------------|
|                                                                                           | 1Г       | 2Г   | 3Г         | 3,5Г | 4Г         | 5Г         |
| Максимальное поршневое усилие, <i>т</i> . . . . .                                         | 90       | 60   | 45         | 35   | 25         | 15         |
| Ход поршня, <i>мм</i> . . . . .                                                           | 1000     | 900  | 800<br>700 | 650  | 600<br>500 | 550<br>450 |
| Число оборотов вала компрессора, в мин. . . . .                                           | 125      | 125  | 125<br>150 | 150  | 167<br>187 | 167<br>187 |
| Максимальная мощность на валу компрессора при двухрядном исполнении, <i>квт</i> . . . . . | 4500     | 2800 | 1900       | 1400 | 1000       | 650        |

#### Теоретическая работа сжатия газа

При адиабатическом процессе работа сжатия идеального газа в ступени компрессора определяется по уравнению

$$L_{ад} = 10\,000 P_1 V_1 \frac{K}{K-1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] \text{ кдж}, \quad (77)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  — начальное и конечное давление газа, *ата*;  
 $V_1$  — начальный объем газа;  
 $K$  — показатель адиабаты.

Для определения работы в ступенях высокого давления многоступенчатых компрессоров пользоваться формулой (77) нельзя, так как из-за отклонения реальных газов от законов Бойля—Марриота потребная работа адиабатического сжатия будет больше, чем в случае идеального газа. В этом случае адиабатическая работа может быть найдена из уравнения

$$L_{ад} = 10\,000 \frac{P_1 V_1}{p_1} \left\{ \frac{T_1}{273} \frac{K}{K-1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] + (p_2 - p_1) \right\} \text{ кдж}, \quad (78)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  — характеристические коэффициенты, равные

$$p_1 = \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} \text{ и } p_2 = \frac{P_2 V_2}{P_0 V_0}.$$

Уравнение состояния реальных газов:

$$PV = \xi RT,$$

где  $\xi = \frac{PV}{RT}$  называется коэффициентом сжимаемости.

$$\xi = \rho \frac{273}{T}.$$

Значение характеристического коэффициента для давлений от 100 до 1000 *ата* и температуры от 20 до 200° может быть определено из следующих уравнений:

для азота

$$\rho = 0,801 + 1,244 \frac{P}{1000} + 0,433 \frac{t}{100}; \quad (79)$$

для водорода

$$\rho = 0,990 + 0,721 \cdot \frac{P}{1000} + 0,376 \frac{t}{100}; \quad (80)$$

для азото-водородной смеси ( $3H_2 + N_2$ ):

$$\rho = 0,973 + 0,818 \frac{P}{1000} + 0,381 \frac{t}{100}; \quad (81)$$

для воздуха от 200 до 1000 *ата*

$$\rho = 0,767 + 1,207 \frac{P}{1000} + 0,432 \frac{t}{100}. \quad (82)$$

При изотермическом процессе работа сжатия идеального газа определяется по уравнению

$$L_{из.} = 10\,000 P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ кгм} \quad (83)$$

и для ступеней высокого давления с учетом характеристических коэффициентов по уравнению

$$L_{из.} = 10\,000 \frac{P_1 V_1}{\rho_1} \left( \frac{T}{273} \ln \frac{P_2}{P_1} + \rho_2 - \rho_1 \right) \text{ кгм}. \quad (84)$$

При политропическом сжатии идеального газа работа сжатия определяется по уравнению

$$L_{пол.} = 10\,000 P_1 V_1 \frac{m}{m-1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \text{ кгм}, \quad (85)$$

а для реального газа при высоких давлениях уравнение работы сжатия принимает вид

$$L_{пол.} = 10\,000 \frac{P_1 V_1}{\rho_1} \left( \frac{T_1}{273} \frac{m}{m-1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] + (\rho_2 - \rho_1) \right) \text{ кгм}, \quad (86)$$

где  $m$  — показатель политропы.

Если работа  $L$  подсчитана для 1  $m^3$  газа, то теоретическую мощность можно определить по уравнению

$$N = \frac{LV}{3600 \cdot 102} \text{ квт}. \quad (87)$$

Если работа сжатия подсчитана на 1 кг газа в единицах тепла, то мощность определяется по уравнению

$$N = \frac{ALG}{860} \text{ квт}. \quad (88)$$

Расчетная индикаторная мощность равна

$$N_{инд. \text{ расч.}} = \frac{L_{ад.}}{60 \cdot 102} = 1,634 P_{вс.} V_{вс.} \frac{K}{K-1} \left( \tau^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right) \text{ квт} \quad (89)$$

и для ступеней высокого давления

$$N_{инд. \text{ расч.}} = 1,634 \frac{P_{вс.} V_{вс.}}{\rho_{вс.}} \left[ \frac{T_{вс.}}{273} \frac{K}{K-1} \left( \tau^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right) + \rho_{нач.} - \rho_{вс.} \right] \text{ квт}. \quad (90)$$

Конечная температура сжатия газа в ступени при политропическом сжатии определяется по формуле

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}}, \quad (91)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — начальная и конечная температуры. При сжатии от  $P_1$  до  $P_2$  *ата* для адиабатического процесса конечная температура определяется по формуле

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}}. \quad (92)$$

Наивыгоднейшая степень сжатия  $\tau$  в цилиндре многоступенчатого компрессора определяется по формуле

$$\tau = \sqrt[z]{\frac{P_{кон.}}{P_{нач.}}}, \quad (93)$$

где  $\tau$  — степень сжатия;

$z$  — число ступеней;

$P_{кон.}$  — конечное давление после последней ступени;

$P_{нач.}$  — начальное давление в первой ступени.

В связи с потерей давления между ступенями действительная степень сжатия определяется с учетом потерь давления в холодильниках, маслоотделителях, клапанах и трубах по уравнению

$$\tau = \psi \sqrt[z]{\frac{P_{кон.}}{P_{нач.}}}, \quad (94)$$

где  $\psi$  — коэффициент, учитывающий потери давления, равный 1,10 — 1,15;

Обычно в компрессорах высокого давления  $\tau = 2,5 - 4$ .

Действительный процесс поршневого компрессора приведен на рис. 20. Здесь линии 1—2 — политропическое сжатие, 2—3 — нагнетание, 3—4 — расширение газа из вредного пространства, 4—1 — всасывание газа в цилиндр.

Обозначим  $V_c$  — объем вредного пространства;

$V_h$  — объем, описываемый поршнем;

$V_t$  — засасываемый объем газа.

Относительное вредное пространство

$$c = \frac{V_c}{V_h} \quad (95)$$

Объемный к. п. д.

$$\lambda_V = \frac{V_t}{V_h} \quad (96)$$

$m$  — показатель политропы расширения (линия 3—4).

М. И. Френкель рекомендует для многоступенчатых компрессоров следующие значения  $m$  при  $\tau = 3-4$ :

для 1-й ступени  $m = 1,2$ ; для 2-й  $m = 1,25$ ; для 3-й  $m = 1,30$ ; для 4-й  $m = 1,35$ ; для 5-й ступени и выше  $m = K$ .

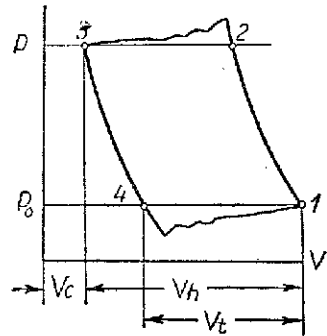


Рис. 20. Индикаторная диаграмма работы цилиндра компрессора.

$$\frac{V_4}{V_3} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}}; \quad \frac{V_4}{V_3} - 1 = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} - 1,$$

откуда

$$\frac{V_h + V_c - V_t}{V_c} - 1 = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} - 1;$$

$$\frac{1}{c} + 1 - \frac{V_t}{V_c} - 1 = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} - 1.$$

Умножив и разделив на  $V_h$ , получаем

$$\frac{1}{c} - \frac{V_t V_h}{V_c V_h} = \frac{1}{c} - \frac{1}{c} \lambda_V = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} - 1 = \frac{1}{c} (1 - \lambda_V).$$

Отсюда

$$\lambda_V = 1 - c \left[ \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} - 1 \right]. \quad (97)$$

$$\text{Но так как } \frac{P}{P_0} = \tau, \text{ то } \lambda_V = 1 - c \left( \tau^{\frac{1}{m}} - 1 \right). \quad (98)$$

Для ступеней высокого давления объемный к. п. д. с учетом характеристического коэффициента составит

$$\lambda_V = 1 - c \left( \frac{p_{вс.}}{p_{наг.}} \tau^{\frac{1}{m}} - 1 \right), \quad (99)$$

где  $p_{наг.}$  и  $p_{вс.}$  соответствуют давлению и температурам нагнетания и всасывания.

Коэффициент подачи компрессора  $\lambda = \frac{V_{действ.}}{V_t} = \lambda_V \lambda_{подогр.}$   
 $\lambda_{потерь} \lambda_{согр}$

Величину коэффициента подачи для компрессоров высокого давления находим по эмпирической формуле

$$\lambda = \left[ 1 - c \left( \frac{p_{вс.}}{p_{наг.}} \tau^{\frac{1}{m}} - 1 \right) \right] (1,01 - 0,022 \tau). \quad (100)$$

Объем газа, подаваемого компрессором:

$$V = i F S n \lambda \text{ м}^3/\text{мин}, \quad (101)$$

где  $i$  — число всасывающих сторон поршня;

$F$  — площадь поршня,  $\text{м}^2$ ;

$S$  — ход поршня,  $\text{м}$ ;

$n$  — число оборотов вала компрессора, в мин.

### Охлаждение газа

Количество тепла, отводимого при сжатии 1 кг газа  $Q$  складывается из двух частей:  $Q_1$  — тепло, отводимое от цилиндров, и  $Q_2$  — тепло, отводимое от промежуточных холодильников.\*

$$Q = Q_1 + Q_2.$$

Величина  $Q_1$  равняется площади трапеции (рис. 21).

$$Q_1 = \frac{T_0 + T_1}{2} (S_1 - S_0) \text{ ккал/кг}. \quad (102)$$

При постоянном давлении количество тепла, отводимого в промежуточном холодильнике,

$$Q_2 = C_p (T_1 - T_0) \text{ ккал/кг}. \quad (103)$$

Количество воды  $W$ , потребное для охлаждения 1 кг газа, составляет

$$W = \frac{Q_1 + Q_2}{t_2 - t_1} \text{ л}, \quad (104)$$

где  $t_1$  — температура воды, поступающей на охлаждение;

$t_2$  — температура уходящей воды.

Для расчетов принимается  $t_2 - t_1 = 10 - 15^\circ$ .

Определяем часовой расход цилиндрического масла  $q$  по формулам

$$q = q_1 + q_2$$

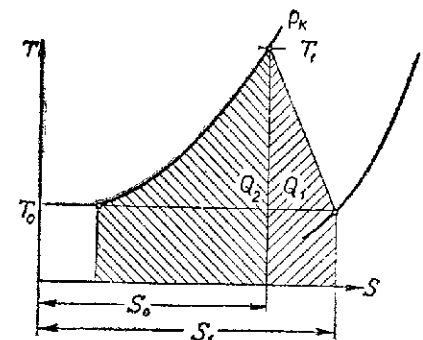


Рис. 21. Охлаждение сжимаемого газа в цилиндре и холодильнике.

\* В случае влажного газа необходимо учитывать тепло конденсации влаги в холодильниках.

б) для сальников

$$q_2 = \frac{2\pi dSn60}{33} z, \quad (106)$$

$d$  — » ШТОКА,  $M$ ;

$s$  — ход поршня,  $m$ ;

$n$  — число об/мин.

Для 4-й, 5-й и 6-й ступеней компрессоров количество масла увеличивается на 50%.

Расход масла для смазки кривошипно-шатунного механизма можно определить по формуле

где  $N_k$  — мощность на валу компрессора, *квт*;

$\eta_{\text{мех.}}$  — механический к. п. д. для горизонтальных многоступенчатых компрессоров  $\eta_{\text{мех.}} = 0,88 - 0,92$ ;

 $\gamma_m$  — удельный вес масла, 0,9 кг/л;

с — теплоемкость масла 0,4 ккал/кг. град.;

$t_1$  — начальная температура масла;

$t_2$  — конечная температура масла, допускается до  $60^\circ$ .

$$t_2 - t_1 \leq 25^\circ.$$

Пример. Определить требуемую мощность для шестиступенчатого компрессора конвертированного газа, производительностью 16 000 м<sup>3</sup>/час (рис. 22).

Состав газа для первых трех ступеней принимаем:  $H_2$ —51,5%,  $N_2$ —17,7%;  $CO_2$ —28,5%;  $CO$ —2,3%.

Показатели адиабаты для этих газов:  $H_2$ —1,407;  $N_2$ —1,40;  $CO_2$ —1,30;  $CO$ —1,40.

Средний показатель адиабаты для 1-й, 2-й и 3-й ступеней.

$$K = 1,407 \cdot 0,515 + 1,40 \cdot 0,177 + 1,30 \cdot 0,285 + 1,40 \cdot 0,023 = 1,374.$$

Для 4-й, 5-й и 6-й ступеней принимаем  $K = 1,40$ .

В первых трех ступенях газ сжимается от 1 до 27 *ата*, в 4-й и 5-й — от 25 до 125 *ата*, и в 6-й — от 120 до 300 *ата*.

Степень сжатия в 1-й, 2-й и 3-й ступенях равна

$$\tau_{1-3} = \sqrt[3]{\frac{27}{1}} = 3;$$

в 4-й и 5-й

$$\tau_{4-5} = \sqrt{\frac{125}{25}} = 2,24;$$

в 6-й

$$\tau = \frac{300}{120} = 2.5.$$

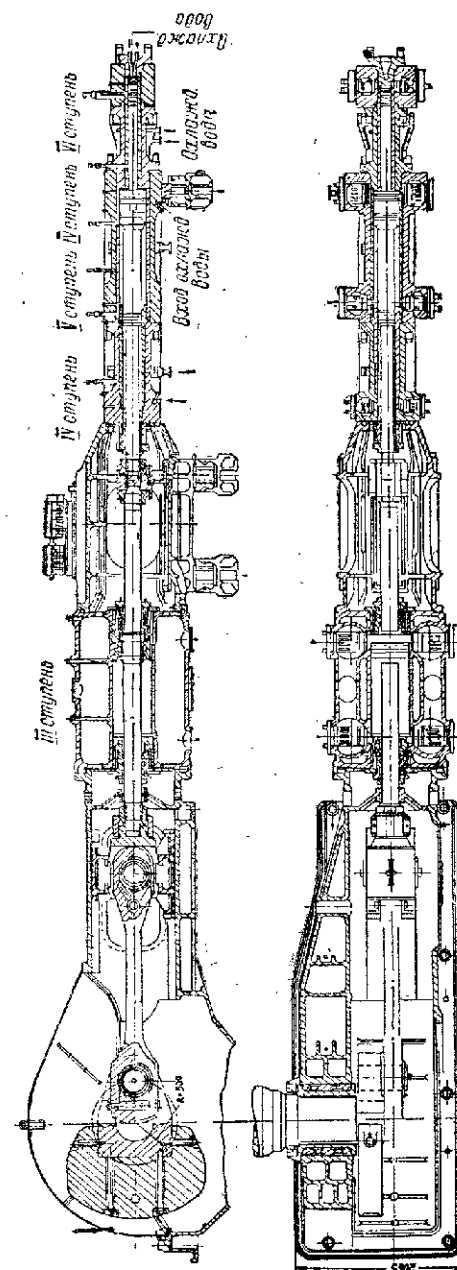


Рис. 22. Продольный разрез и план компрессора 1Г-266/320 по ряду высокого давления.

Определяем температуры после нагнетания, считая начальную температуру газа  $20^\circ$  и температуру после охлаждения в промежуточных холодильниках  $30^\circ$ :

$$T_1 = 293 \cdot 3^{\frac{1,37-1}{1,37}} = 385^\circ \text{K} = 112^\circ \text{C};$$

$$T_2 = 303 \cdot 3^{\frac{1,37-1}{1,37}} = 398^\circ \text{K} = 125^\circ \text{C};$$

$$T_3 = 303 \cdot 3^{\frac{1,37-1}{1,37}} = 398^\circ \text{K} = 125^\circ \text{C};$$

$$T_4 = 303 \cdot 2,24^{\frac{1,40-1}{1,40}} = 380^\circ \text{K} = 107^\circ \text{C}$$

$$T_5 = 303 \cdot 2,24^{\frac{1,40-1}{1,40}} = 380^\circ \text{K} = 107^\circ \text{C},$$

$$T_6 = 303 \cdot 2,5^{\frac{1,40-1}{1,40}} = 384^\circ \text{K} = 111^\circ \text{C}.$$

Расчетную индикаторную мощность по ступеням 1-4 находим из уравнения (89); для 1-й ступени она равна

$$N_{\text{инд. I}} = 1,634 \cdot 1 \cdot \frac{16\,000}{60 \cdot 0,96} \frac{1,37}{1,37-1} (3^{\frac{1,37-1}{1,37}} - 1) = 506 \text{ квт},$$

где объем засасываемого газа  $= \frac{16\,000}{60 \lambda_{\text{потери}}} = 266 \text{ м}^3/\text{мин.}$

Объем газа, засасываемого во 2-ю ступень, равен

$$V_2 = \frac{V_1 T_1}{T_0} = \frac{266 \cdot 303}{3 \cdot 293} = 91,5 \text{ м}^3/\text{мин.}$$

Индикаторная мощность 2-й ступени составляет

$$N_{\text{инд. II}} = 1,634 \cdot 3 \cdot 91,5 \cdot 3,7 \cdot 0,315 = 521 \text{ квт.}$$

Объем газа, засасываемого в 3-ю ступень,

$$V_3 = \frac{266 \cdot 303}{9 \cdot 293} = 30,4 \text{ м}^3/\text{мин.}$$

Индикаторная мощность 3-й ступени

$$N_{\text{инд. III}} = 1,634 \cdot 9 \cdot 30,4 \cdot 3,7 \cdot 0,315 = 521 \text{ квт.}$$

После 3-й ступени газ поступает на очистку от углекислоты, объем газа, засасываемого в 4-ю ступень, уменьшается примерно на 28,0%;  $K = 1,40$ .

Объем газа, засасываемого в 4-ю ступень, равен

$$V_4 = \frac{266 (1 - 0,28) 303}{25 \cdot 293} = 7,9 \text{ м}^3/\text{мин.}$$

Индикаторная мощность 4-й ступени составляет

$$N_{\text{инд. IV}} = 1,634 \cdot 25 \cdot 7,9 \cdot 3,5 (1,254 - 1) = 287 \text{ квт.}$$

Для 5-й ступени  $N_{\text{инд.}}$  определяем по формуле (90). Давление на входе в 5-ю ступень равно  $25 \cdot 2,24 = 56 \text{ ата}$ ; да-

вление нагнетания этой ступени  $125 \text{ ата}$ ; объем газа, засасываемого в нее,

$$V_5 = \frac{266 (1 - 0,28) 303}{56 \cdot 273} = 3,8 \text{ м}^3/\text{мин.}$$

Для азото-водородной смеси при  $125 \text{ ата}$   $\rho = 1,18$ , при  $56 \text{ ата}$  принимаем  $\rho_{\text{вс}} = 1,03$ .

$$N_{\text{инд. V}} = 1,634 \frac{56 \cdot 3,8}{1,03} \left[ \frac{303}{273} \cdot \frac{1,4}{1,4-1} (2,24^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1) + 1,18 - 1,03 \right] = 382 \text{ квт.}$$

Давление на входе в 6-ю ступень равно  $120 \text{ ата}$ ; давление нагнетания  $300 \text{ ата}$   $\tau_6 = 2,5$ ;  $K = 1,40$ .

После 5-й ступени газ направляется на медно-аммиачную очистку от окиси углерода, после чего его объем уменьшается еще на 5% от начального.

Объем газа на входе в 6-ю ступень равен

$$V_{\text{VI}} = \frac{266 (1 - 0,28 - 0,05) 303 \cdot \rho_{\text{нагн. VI}}}{120 \cdot 273 \cdot \rho_{\text{всас. VI}}} = \frac{266 (1 - 0,28 - 0,05) 303 \cdot 1,30}{120 \cdot 273 \cdot 1,18} = 1,82 \text{ м}^3/\text{мин.}$$

где  $\rho_{\text{всас. VI}} = \rho_{\text{нагн. VI}} = 1,18$ ;

$\rho_{\text{нагн. VI}} = 1,30$  (при  $300 \text{ ата}$ ).

Определяем по формуле (53) индикаторную мощность для 6-й ступени:

$$N_{\text{инд. VI}} = 1,634 \frac{120 \cdot 1,82}{1,18} \left[ \frac{303}{273} \cdot \frac{1,4}{1,4-1} (2,5^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1) + 1,30 - 1,18 \right] = 383 \text{ квт.}$$

Суммарная индикаторная мощность всех шести ступеней составляет

$$506 + 521 + 521 + 287 + 382 + 383 = 2600 \text{ квт.}$$

## ЛИТЕРАТУРА

- М. И. Френкель. Поршневые компрессоры. Машгиз, 1949.  
В. Е. Лисичкин и А. М. Горшков. Компрессорные машины. Госэнергоиздат, 1948.  
В. А. Румянцев. «Хим. наука и промышленность», т. 1, № 6, 688 (1956).  
В. А. Румянцев. «Хим. машиностроение», № 2 (1959).

## ГЛАВА VIII

### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АММИАКА

#### Исходные данные для расчета

Производительность колонны синтеза  $5,95 \text{ т/час}$ , объемная скорость газовой смеси на входе в колонну —  $20\,000 \text{ час}^{-1}$ ; состав свежей азото-водородной смеси (после предкатализа):  $\text{H}_2$  — 74,8%;  $\text{N}_2$  — 25,04%;  $\text{Ar}$  — 0,16%. Схема принятой для расчета установки для получения синтетического аммиака приведена на рис. 23.

#### Расчет содержания аммиака в газовой смеси

Равновесный процент аммиака для стехиометрической азото-водородной смеси может быть вычислен из следующего уравнения:

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \sqrt{K_p}}{P} C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0, \quad (108)$$

где  $C_{\text{NH}_3}$  — равновесная концентрация  $\text{NH}_3$ , % объемн.;

$P$  — давление в колонне синтеза, равное  $300 \text{ атм}$ ;

$K_p$  — константа равновесия реакции синтеза аммиака:

$$\frac{3}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{NH}_3 + Q; \quad (109)$$

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 + 1, \quad (110)$$

где  $T$  — средняя температура контактирования, равная  $783^\circ \text{K}$ ;

$\beta = 1,256 \cdot 10^{-4}$  (при  $300 \text{ атм}$ ).

$I$  — интегральная константа, равная — 2,206.

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{783} + 2,4943 \lg 783 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot 783 -$$

$$- 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 783^2 - 2,206,$$

откуда  $\sqrt{K_p} = 222,2$ .

Подставляя значения  $P$  и  $\sqrt{K_p}$  в уравнение (108), определяем равновесный процент аммиака для стехиометрической азото-водородной смеси при  $300 \text{ атм}$  и  $510^\circ$ .

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \cdot 222,2}{300} C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0;$$

$$C_{\text{NH}_3} = 24,8\%.$$

Процентное содержание аммиака в газовой смеси после конденсации определяем по формуле Ларсона и Блэка:

$$\lg \% \text{NH}_3 = 4,1856 + \frac{5,98\,788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T}, \quad (111)$$

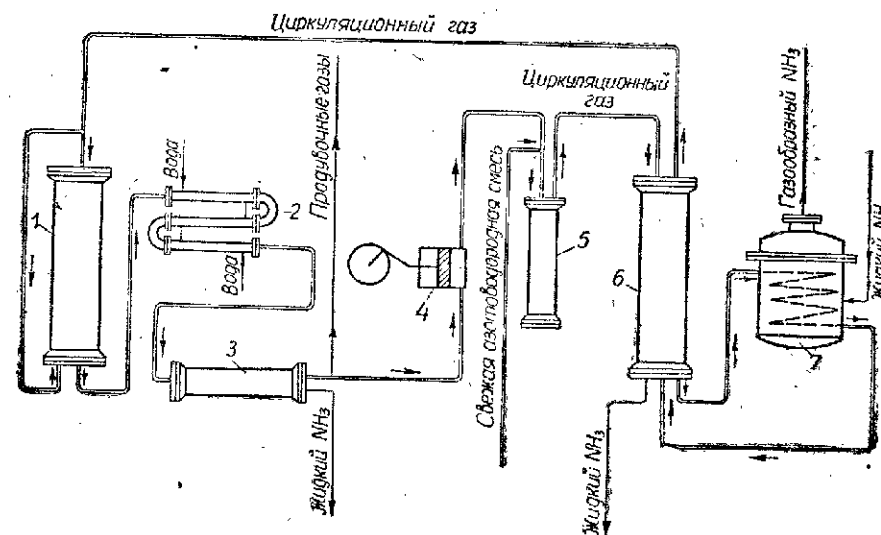


Рис. 23. Схема установки синтеза аммиака.

1 — колонна синтеза; 2 — водяной холодильник; 3 — сепаратор; 4 — циркуляционный компрессор; 5 — фильтр; 6 — конденсационная колонна; 7 — испаритель.

где  $P$  — общее давление в системе,  $\text{атм}$ ;

$T$  — абсолютная температура газовой смеси на выходе из испарителя.

Содержание аммиака в газовой смеси после водяного конденсатора

$$\lg \% \text{NH}_3 = 4,1856 + \frac{5,98\,788}{\sqrt{293}} - \frac{1099,544}{(273+35)} = 0,965; K_2 = 9,24\%;$$

на входе в испаритель

$$\lg \% \text{NH}_3 = 4,1856 + \frac{5,98\,788}{\sqrt{307}} - \frac{1099,544}{(273+40)} = 0,770; K_3 = 5,89\% \text{NH}_3;$$

на выходе из испарителя

$$\lg \% \text{NH}_3 = 4,1856 + \frac{5,98\,788}{\sqrt{305}} - \frac{1099,544}{3+5} = 0,577; K_4 = 3,8\%.$$

Содержание аммиака в газовой смеси на выходе из колонны синтеза определяем по формуле Волкова:

$$C_k = AW^{-0,278}, \quad (112)$$

где  $A$  — коэффициент, зависящий от давления и температуры, при 300 атм и 500° равен 302;

$W$  — объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза, равная 20 000 час<sup>-1</sup>;

$$C_k = 302 \cdot 20\,000^{-0,278} = 19,24\% \text{ NH}_3.$$

В производственных условиях вводится поправка от 0,7 до 0,8.

Процентное содержание аммиака в газовой смеси на выходе из колонны синтеза с учетом этой поправки = 0,74 составляет:

$$K_1 = 0,74 \cdot 19,24 = 14,2\%.$$

Определяем процент образования аммиака в колонне синтеза:

$$\alpha_1 = \frac{K_1 - K_4}{100 + K_4} \cdot 100 = \frac{14,2 - 3,8}{100 + 3,8} \cdot 100 = 10\% \text{ NH}_3, \quad (113)$$

где  $K_1$  — процент аммиака на выходе из колонны синтеза;

$K_4$  — » » на входе в колонну синтеза.

Сокращение объема газовой смеси вследствие реакции синтеза аммиака в колонне определяем по формуле

$$\sigma = \frac{100 + K_4}{100 + K_1} = \frac{100 + 3,8}{100 + 14,2} = 0,909. \quad (114)$$

Производительность колонны синтеза, отнесенную к 1 м<sup>3</sup> катализатора, определяем по формуле

$$q = 0,758 W \alpha_1 \sigma = 0,758 \cdot 20\,000 \cdot 0,1 \cdot 0,909 = 1380 \text{ кг/час}, \quad (115)$$

где 0,758 — удельный вес газообразного NH<sub>3</sub> в кг/м<sup>3</sup>.

При производительности колонны синтеза 5,95 т/час NH<sub>3</sub> необходимый объем катализатора составит:

$$V_{\text{кат.}} = \frac{5,95 \cdot 1000}{1380} = 4,31 \text{ м}^3.$$

#### МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ЦИКЛА СИНТЕЗА АММИАКА.

Общее количество газовой смеси на входе в колонну синтеза

$$V = W V_{\text{кат.}} = 20\,000 \cdot 4,31 = 86\,200 \text{ м}^3/\text{час},$$

в том числе

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &- 86200 \cdot 0,38 = 3280 \text{ м}^3 & 3,8\% \\ \text{H}_2 &- 86200 \cdot 0,04 = 60\,685 \text{ м}^3 & 70,4\% \\ \text{N}_2 &- 86200 \cdot 0,35 = 20\,255 \text{ м}^3 & 23,5\% \\ \text{Ar} &- 86200 \cdot 0,23 = 1980 \text{ м}^3 & 2,3\% \\ & & 86\,200 \text{ м}^3 & 100,0\% \end{aligned}$$

Содержание аргона в газовой смеси на входе в колонну синтеза принято равным 2,3%.

Общее количество газовой смеси на выходе из колонны синтеза

$$V_1 = 86\,200 \cdot 0,909 = 78\,375 \text{ м}^3/\text{час},$$

где 0,909 — коэффициент сокращения объема газовой смеси.

Процентное содержание аргона в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет

$$\frac{2,3}{0,909} = 2,52\%.$$

Большое накопление инертных газов в циркулирующей смеси приводит к снижению производительности. В этих случаях по данным В. И. Агрошенко и Н. А. Гавря содержание аммиака в конвертированном газе ( $x$ ) в зависимости от содержания инертных газов в циркулирующей смеси ( $i$ ) может быть определено по уравнению

$$x = x_0 - ai, \quad (116)$$

где  $x_0$  — содержание аммиака при работе на чистой азото-водородной смеси, %;

$a$  — коэффициент, значение которого приводится в таблице 28.

Таблица 28

| Объемная скорость газа, час <sup>-1</sup> | Значение $a$ при температуре, °C |      |      |
|-------------------------------------------|----------------------------------|------|------|
|                                           | 475                              | 500  | 525  |
| 30 000                                    | 0,23                             | 0,26 | 0,27 |
| 45 000                                    | —                                | 0,25 | —    |
| 60 000                                    | —                                | 0,22 | —    |

Рассчитываем количество и состав газовой смеси на выходе из колонны синтеза:

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &- 78\,375 \cdot 0,142 = 11\,105 \text{ м}^3 & 14,2\% \\ \text{H}_2 &- 78\,375 \cdot 0,6246 = 48\,950 \text{ м}^3 & 62,46\% \\ \text{N}_2 &- 78\,375 \cdot 0,2082 = 16\,340 \text{ м}^3 & 20,82\% \\ \text{Ar} &- 78\,375 \cdot 0,0252 = 1980 \text{ м}^3 & 2,52\% \end{aligned}$$

$$78\,375 \text{ м}^3 \quad 100,0\%$$

Производительность водяного конденсатора:

$$V'_{\text{NH}_3} = V_1 \frac{(K_1 - K_4) 100}{K_1 (100 - K_4)} = 11\,105 \frac{(14,2 - 9,24) 100}{14,2 (100 - 9,24)} = 4278 \text{ м}^3, \quad (117)$$

или в пересчете на жидкий аммиак:

$$V'_{\text{жидк.}} = \frac{4278 \cdot 17,03}{588 \cdot 22,4} = 5,51 \text{ м}^3/\text{час},$$

где 588 кг/м<sup>3</sup> — удельный вес жидкого аммиака при 35°.

Определяем количество растворившихся компонентов газовой смеси в жидком аммиаке, сконденсировавшемся в водяном конденсаторе.

При 35° и 1 ата растворимость водорода 0,073, азота — 0,077, аргона — 0,103 м³/м³ жидкости.

График растворимости газов в жидком аммиаке приведен на рис. 24.

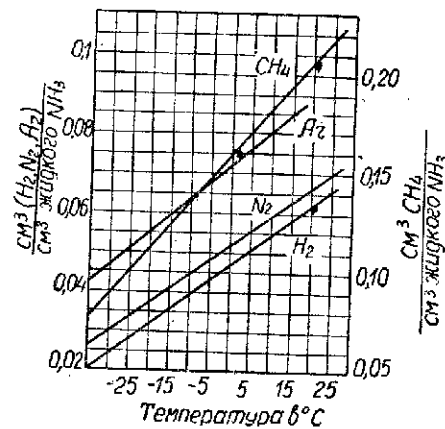


Рис. 24. Зависимость растворимости газов в жидком аммиаке от температуры.

|                                     |      |      |      |       |       |       |
|-------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Температура конденсации аммиака, °C | -10  | 0    | 10   | 20    | 25    | 30    |
| Коэффициент K                       | 0,15 | 0,19 | 0,22 | 0,256 | 0,311 | 0,357 |

Растворяется в жидком аммиаке, сконденсировавшемся в водяном конденсаторе при 293 ата (м³):

$$\begin{aligned} \text{H}_2 & 293 \cdot 0,6246 \cdot 5,51 \cdot 0,073 = 73,5 \\ \text{N}_2 & 293 \cdot 0,2082 \cdot 5,51 \cdot 0,077 = 26,0 \\ \text{Ar} & 293 \cdot 0,0252 \cdot 5,51 \cdot 0,103 = 4,17 \end{aligned}$$

103,67

Количество и состав газовой смеси после водяного конденсатора и сепаратора:

|                 |                             |        |
|-----------------|-----------------------------|--------|
| NH <sub>3</sub> | 11 105 — 4278 = 6827 м³     | 9,24%  |
| H <sub>2</sub>  | 48 950 — 73,5 = 48 876,5 м³ | 66,07% |
| N <sub>2</sub>  | 16 340 — 26,0 = 16 314,0 м³ | 22,03% |
| Ar              | 1980 — 4,17 = 1975,83 м³    | 2,66%  |
|                 | 73 993,33 м³                | 100,0% |

Определяем количество продувочных газов и механических потерь:

$$V_{\text{прод.}} = \frac{I_{\text{свеж.}} \cdot V_{\text{свеж.}} - V_{\text{раств.}}}{I_{\text{цирк.}}}, \quad (119)$$

где  $I_{\text{свеж.}}$  — содержание аргона в свежей азото-водородной смеси, 0,16%;

$I_{\text{цирк.}}$  — содержание аргона в циркуляционном газе, 2,66%.

$V_{\text{свеж.}}$  — часовой расход свежей азото-водородной смеси, м³;

$V_{\text{раств.}}$  — объем аргона, растворенного в жидком аммиаке, м³.

Теоретическое количество свежей азото-водородной смеси, необходимое для получения 5,95 т/час, составляет

$$\frac{2 \cdot 5950 \cdot 22,4}{17,03} = 15 650 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Часовой расход азото-водородной смеси с учетом растворимости газов в жидком аммиаке равен

$$15 650 + 103,67 + 68,75 = 15822,42 \text{ м}^3,$$

где 103,67 м³ — объем газов, растворяющихся в жидком аммиаке водяного конденсатора;

68,75 м³ — объем газов, растворяющихся в жидком аммиаке конденсационной колонны и аммиачного испарителя.

Рассчитываем объем продувочных газов без учета потерь аммиака:

$$V_{\text{прод.}} = \frac{0,0016 \cdot 15 822,42 - 6,53}{0,0266} = 706 \text{ м}^3,$$

где 6,53 м³ — объем аргона, растворяющегося в жидком аммиаке водяного конденсатора, конденсационной колонны и аммиачного испарителя.

Объем продувочных газов с учетом потерь аммиака (9,24% NH<sub>3</sub>):

$$V_{\text{прод.}} = 706 \cdot 1,0924 = 778,0 \text{ м}^3.$$

Общее количество свежей азото-водородной смеси:

$$15 822,42 + 706 = 16528,42 \text{ м}^3.$$

Состав продувочных газов (м³)

|                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| NH <sub>3</sub> | 778 · 0,0924 = 72     |
| H <sub>2</sub>  | 778 · 0,6607 = 513,42 |
| N <sub>2</sub>  | 778 · 0,2203 = 172,1  |
| Ar              | 778 · 0,0266 = 20,48  |

778,0

Количество и состав газовой смеси на входе в циркуляционный компрессор:

|                 |                                  |        |
|-----------------|----------------------------------|--------|
| NH <sub>3</sub> | 6827 — 72 = 6755 м³              | 9,24%  |
| H <sub>2</sub>  | 48 876,5 — 513,42 = 48 363,08 м³ | 66,07% |
| N <sub>2</sub>  | 16 314,0 — 172,1 = 16 141,9 м³   | 22,03% |
| Ar              | 1975,83 — 20,48 = 1955,35 м³     | 2,66%  |
|                 | 73 215,33 м³                     | 100,0% |

Состав свежей азото-водородной смеси (вводится в фильтр циркуляционного компрессора):

$$\begin{array}{lcl} \text{H}_2 & 16\,528,42 \cdot 0,748 = 12\,370,82 \text{ м}^3, & 74,8 \% \\ \text{N}_2 & 16\,528,42 \cdot 0,2504 = 4\,130,6 \text{ м}^3, & 25,04 \% \\ \text{Ar} & 16\,528,42 \cdot 0,0016 = 27,0 \text{ м}^3, & 0,16 \% \\ \hline & 16\,528,42 \text{ м}^3 & 100,0 \% \end{array}$$

Количество и состав газовой смеси на входе в конденсационную колонну:

$$\begin{array}{lcl} \text{NH}_3 & 6\,755,0 \text{ м}^3, & 7,52 \% \\ \text{H}_2 & 48\,363,08 + 12\,370,82 = 60\,733,9 \text{ м}^3, & 67,67 \% \\ \text{N}_2 & 16\,141,9 + 4\,130,6 = 20\,272,5 \text{ м}^3, & 22,6 \% \\ \text{Ar} & 1\,955,35 + 27,0 = 1\,982,35 \text{ м}^3 & 2,21 \% \\ \hline & 89\,743,75 \text{ м}^3 & 100,0 \% \end{array}$$

Производительность конденсационной колонны:

$$V_{\text{NH}_3}'' = 6\,755 \frac{(7,52 - 5,89) 100}{7,52 (100 - 5,89)} = 1\,555 \text{ м}^3,$$

или в пересчете на жидкий аммиак:

$$V_{\text{жидк.}} = \frac{1\,555 \cdot 17,03}{22,4 \cdot 610} = 1,93 \text{ м}^3,$$

где  $610 \text{ кг/м}^3$  — удельный вес жидкого аммиака при  $20^\circ$ .

Растворенные компоненты газовой смеси в жидком аммиаке конденсационной колонны

Растворимость газов при  $20^\circ$  и  $1 \text{ атм}$ :  $\text{H}_2$  0,061;  $\text{N}_2$  0,065;  $\text{Ar}$  0,088  $\text{м}^3/\text{м}^3$  жидкого аммиака.

Растворяется в жидком аммиаке конденсационной колонны ( $\text{м}^3$ ):

$$\begin{array}{lcl} \text{H}_2 & 307 \cdot 0,6767 \cdot 1,93 \cdot 0,061 = 24,5 \\ \text{N}_2 & 307 \cdot 0,226 \cdot 1,93 \cdot 0,065 = 8,72 \\ \text{Ar} & 307 \cdot 0,0221 \cdot 1,93 \cdot 0,088 = 1,14 \\ \hline & & 34,36, \end{array}$$

где  $307 \text{ атм}$  — давление в конденсационной колонне.

Количество и состав газовой смеси на выходе из конденсационной колонны:

$$\begin{array}{lcl} \text{NH}_3 & 6\,755 - 1\,555 = 5\,200 \text{ м}^3, & 5,89 \% \\ \text{H}_2 & 60\,733,9 - 24,5 = 60\,709,4 \text{ м}^3, & 69,0 \% \\ \text{N}_2 & 20\,272,5 - 8,72 = 20\,263,78 \text{ м}^3, & 22,87 \% \\ \text{Ar} & 1\,982,35 - 1,14 = 1\,981,21 \text{ м}^3, & 2,24 \% \\ \hline & 88\,154,39 \text{ м}^3, & 100,0 \% \end{array}$$

Производительность испарителя:

$$V_{\text{NH}_3}''' = 5\,200 \frac{(5,89 - 3,8) 100}{5,89 (100 - 3,8)} = 1\,920 \text{ м}^3,$$

## Тепловой расчет колонны

Тепловой эффект реакции синтеза аммиака зависит от температуры и давления. Он может быть вычислен по уравнению

$$Q = 9157,1 + \left(0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{459\,734\,000}{T^2}\right) P + 5,347T + 2,525 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,692 \cdot 10^{-6}T^3, \quad (120)$$

где  $T$  — абсолютная температура;

$P$  — давление,  $\text{атм}$ .

Приход тепла в колонне синтеза:

$$Q_{\text{пр.}} = Q_{\text{вх.}} + Q_{\text{р.}}$$

где  $Q_{\text{вх.}}$  — количество тепла, вносимого газом, входящим в колонну;

$Q_{\text{р.}}$  — тепло реакции синтеза аммиака.

$$Q_{\text{вх.}} = S_{\text{вх.}} C_{\text{вх.}} t_{\text{вх.}} = \frac{86\,200}{22,4} \cdot 7,54 \cdot 36,8 = 1\,068\,000 \text{ ккал/час},$$

где  $S_{\text{вх.}}$  — количество газовой смеси на входе в колонну синтеза,  $\text{кгмол}$ ;

$C_{\text{вх.}}$  — молярная теплоемкость газовой смеси на входе в колонну  $= 7,54 \text{ ккал/кгмол.град.}$  при  $36,8^\circ$  и  $3,8 \% \text{ NH}_3$ ;

$t_{\text{вх.}}$  — температура газовой смеси на входе в колонну, равная  $36,8^\circ$ .

$$Q_{\text{р.}} = S_{\text{г.}} \frac{5950}{17,03} \cdot 13\,265 = 4\,640\,000 \text{ ккал},$$

где  $S$  — производительность колонны синтеза,  $\text{кгмол}$ ;

$q$  — тепловой эффект реакции синтеза аммиака при  $475^\circ$  и  $300 \text{ атм}$ ;  $q = 13\,265 \text{ ккал/кгмол.}$

Общий приход тепла в колонне составляет

$$Q_{\text{пр.}} = 1\,068\,000 + 4\,640\,000 = 5\,708\,000 \text{ ккал.}$$

## Расход тепла в колонне синтеза

Потери тепла в окружающую среду принимаем  $4,5 \%$  от общего прихода тепла в колонне, тогда количество тепла на выходе из колонны составляет

$$5\,708\,000 \cdot 0,955 = 5\,445\,000 \text{ ккал.}$$

Температура газовой смеси на выходе из колонны синтеза:

$$t_{\text{вых.}} = \frac{5\,445\,000}{\frac{78\,375}{22,4} \cdot 7,92} = 199^\circ,$$

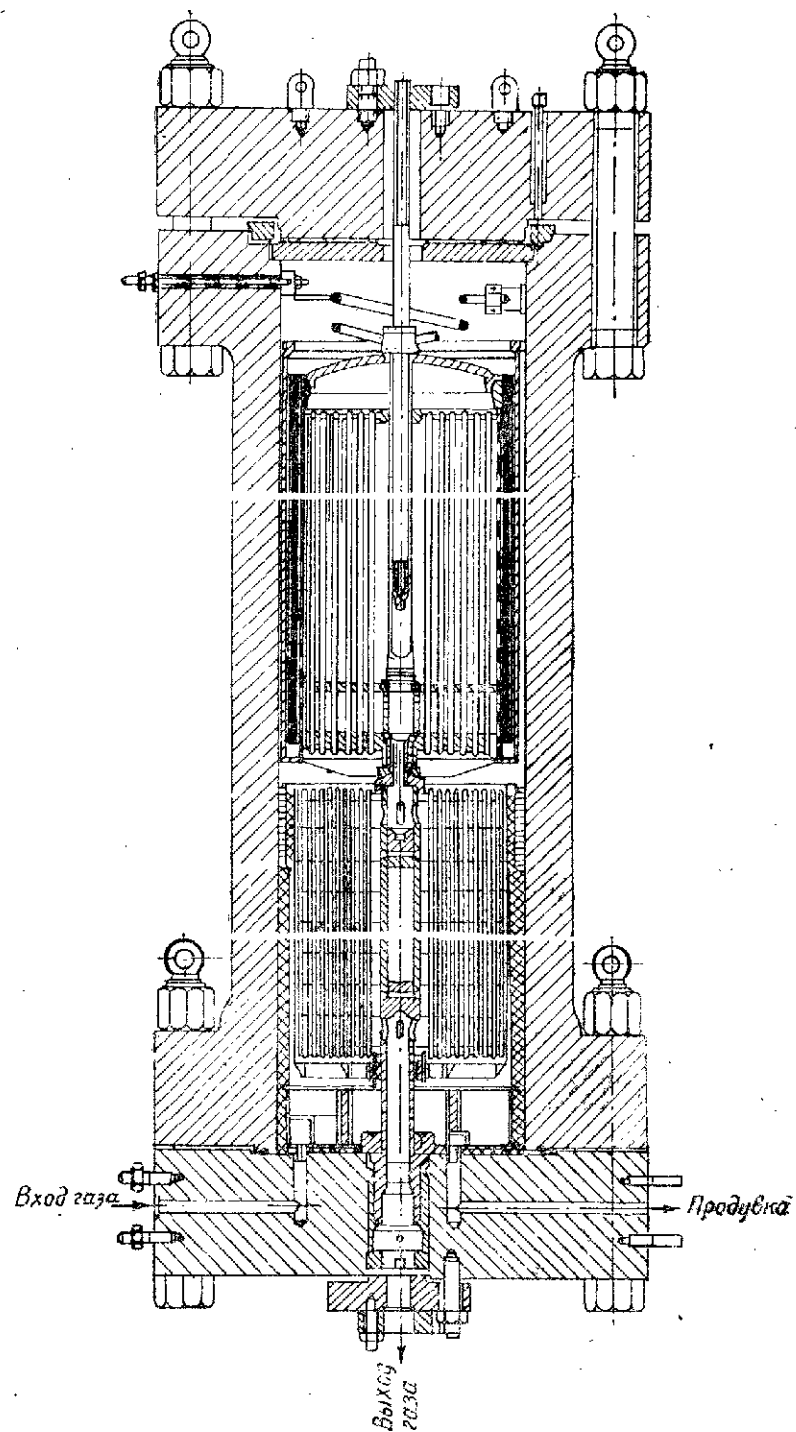


Рис. 25. Колонна синтеза аммиака

Таблица 29

Сводная таблица материального баланса (ж<sup>3</sup>)

| Компоненты        | Входит в колонну синтеза | Выходит из колонны синтеза       | Выходит из водяного конденсатора   | Продуктивные газы     | Входит в циркуляционный компрессор |
|-------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Аммиак . . . . .  | 3280                     | 11 105                           | 6827                               | 72                    | 6755                               |
| Водород . . . . . | 60 685                   | 48 950                           | 48 875,5                           | 513,42                | 48 363,08                          |
| Азот . . . . .    | 20 255                   | 16 340                           | 16 314,0                           | 172,1                 | 16 141,9                           |
| Аргон . . . . .   | 1980                     | 1980                             | 1975,83                            | 20,48                 | 1955,35                            |
|                   | 86 200                   | 78 375                           | 73 993,33                          | 778                   | 73 215,33                          |
|                   | 1                        | 2                                | 3                                  |                       |                                    |
|                   | Слежий газ               | Входит в конденсационную колонну | Выходит из конденсационной колонны | Выходит из испарителя |                                    |
| Аммиак . . . . .  | —                        | 6755                             | 5200                               | 3280                  |                                    |
| Водород . . . . . | 12 370,82                | 60 733,9                         | 60 709,4                           | 60 685                |                                    |
| Азот . . . . .    | 4130,6                   | 20 272,5                         | 20 263,78                          | 20 255                |                                    |
| Аргон . . . . .   | 27,0                     | 1982,35                          | 1981,21                            | 1980                  |                                    |
|                   | 16 528,42                | 89 743,75                        | 88 154,39                          | 86 200                |                                    |
|                   | 4                        |                                  |                                    |                       |                                    |

или в пересчете на жидкий аммиак:

$$V_{\text{жидк.}}''' = \frac{1920 \cdot 17,03}{22,4 \cdot 632} = 2,3 \text{ м}^3,$$

где 632 кг/м<sup>3</sup> — удельный вес жидкого аммиака при 5°.

#### Растворение компонентов газовой смеси в жидком аммиаке испарителя

Растворимость при 1 атм и 5°: Н<sub>2</sub> 0,05; N<sub>2</sub> 0,054; Ar 0,077 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> жидкого NH<sub>3</sub>.

Растворяется в жидком аммиаке испарителя (м<sup>3</sup>):

$$\begin{aligned} \text{Н}_2 & 307 \cdot 0,69 \cdot 2,3 \cdot 0,05 = 24,4 \\ \text{N}_2 & 307 \cdot 0,2287 \cdot 2,3 \cdot 0,054 = 8,78 \\ \text{Ar} & 307 \cdot 0,0224 \cdot 2,3 \cdot 0,077 = 1,21 \end{aligned}$$

$$34,39,$$

где 307 атм — давление в трубках испарителя.

Количество и состав газовой смеси на выходе из испарителя:

|                 |                                          |        |
|-----------------|------------------------------------------|--------|
| NH <sub>3</sub> | 5200 — 1920 = 3280 м <sup>3</sup>        | 3,8%   |
| H <sub>2</sub>  | 60 709,4 — 24,4 = 60 685 м <sup>3</sup>  | 70,4%  |
| N <sub>2</sub>  | 20 263,78 — 8,78 = 20 255 м <sup>3</sup> | 23,5%  |
| Ar              | 1981,21 — 1,21 = 1980 м <sup>3</sup>     | 2,3%   |
|                 | 86 200 м <sup>3</sup>                    | 100,0% |

#### Расчет количества и состава танковых газов

Количество танковых газов, выделяющихся из сборников жидкого аммиака после сепараторов,

$$\frac{103,67 \cdot 16}{16 - 10,225} = 277 \text{ м}^3,$$

где 16 — общее давление газа в сборнике, атм,  
10,225 — упругость паров аммиака при 25°.

Количество танковых газов, выделяющихся из сборников аммиака после конденсационной системы,

$$\frac{68,75 \cdot 16}{16 - 5,259} = 102,4 \text{ м}^3,$$

где 5,259 — упругость паров аммиака при 5°.

Общее количество танковых газов

$$277 + 102,4 = 379,4 \text{ м}^3.$$

где  $\frac{78 \cdot 375}{22,4}$  — количество газовой смеси на выходе из колонны, кгмол/час;

7,92 — теплоемкость газовой смеси на выходе из колонны, ккал/кгмол. град.

#### Тепловой баланс водяного конденсатора

Газовая смесь охлаждается в зоне перегрева от 199° до температуры конденсации аммиака, содержание которого в газовой смеси равно 14,2%.

Температура конденсации NH<sub>3</sub> определяется из уравнения

$$\lg 14,2 = 4,1856 + \frac{5,98 \cdot 788}{V_{300}} - \frac{1099,544}{273 + t_{\text{конд.}}}; t_{\text{конд.}} = 53°;$$

$$Q_{\text{пер.}} = \frac{78 \cdot 375}{22,4} \cdot 7,81 (199 - 53) = 3 \, 990 \, 000 \text{ ккал},$$

где 7,81 — теплоемкость газовой смеси в интервале температур 199—53° при 14,2% NH<sub>3</sub> ккал/кгмол. град.

Первый ввод — охлаждение конденсатом от 199 до 70°. Тепло, отдаваемое газом в зоне перегрева в первом вводе, составляет

$$Q'_{\text{пер.}} = \frac{78 \cdot 375}{22,4} \cdot 7,81 (199 - 70) = 3 \, 530 \, 000 \text{ ккал}.$$

Второй ввод — охлаждение обратной водой от 70° до 53°. Тепло, отдаваемое газом в зоне перегрева во втором вводе

$$Q''_{\text{пер.}} = 3 \, 990 \, 000 - 3 \, 530 \, 000 = 460 \, 000 \text{ ккал}.$$

#### Теплосъем в зоне конденсации аммиака и охлаждения парогазовой смеси до 35°

Температуру конденсации аммиака из газовой смеси принимаем равной средней температуре между температурами начала и конца конденсации

$$t_{\text{конд.}} = \frac{53 + 35}{2} = 44°.$$

Уравнение теплового баланса зоны конденсации и охлаждения:

$$Q_{\text{конд.}} = I_{53} - I_{35} + Q_{\text{кн.}} - Q_{\text{ж.}},$$

где  $I_{53}$  — теплосодержание газовой смеси при 53° и 293 атм;

$I_{35}$  — теплосодержание газовой смеси при 35° и 293 атм;

$Q_{\text{кн.}}$  — тепло конденсации аммиака при 44°;

$Q_{\text{ж.}}$  — тепло жидкого аммиака при 35°;

$$\begin{aligned} Q_{\text{конд.}} &= \frac{78 \cdot 375}{22,4} \cdot 7,82 \cdot 53 - \frac{73 \cdot 992,73}{22,4} \cdot 7,82 \cdot 35 + \\ &+ 4278 \cdot 0,758 (258,34 - 39,7) = \\ &= 1 \, 450 \, 000 - 902 \, 500 + 710 \, 000 = 1 \, 257 \, 500 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

где 258,34 — теплота конденсации аммиака при 44°, ккал/кг;  
39,7 — теплосодержание жидкого аммиака при 35° С, ккал/кг;

0,758 — удельный вес газообразного аммиака при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>.

Расход конденсата при его нагреве на 15°:

$$\frac{3\,530\,000}{1000 \cdot 15} = 236 \text{ м}^3.$$

Расход оборотной воды при ее нагреве на 8°:

$$\frac{460\,000 + 1\,257\,500}{1000 \cdot 8} = \frac{1\,717\,500}{8000} = 215 \text{ м}^3.$$

### Тепловой баланс конденсационной колонны

Температурный режим в колонне\*:

$$40^\circ \xrightarrow{\text{В испаритель}} 20^\circ$$

$$t_x \xleftarrow{\text{Из испарителя}} +5^\circ$$

Определение температуры конденсации аммиака из газовой смеси при содержании 7,52% аммиака:

$$\lg 7,52 = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{307}} - \frac{1099,544}{273 + t}; t = 28^\circ.$$

Температура конденсации аммиака в колонне будет средней между температурами начала и конца конденсации:

$$t_{\text{конд.}} = \frac{28 + 20}{2} = 24^\circ.$$

Уравнение теплового баланса конденсационной колонны:

$$Q_{\text{конд.}} = I_{40} - I_{20} + Q_{\text{к.к.}} - Q_{\text{ж.к.}} = I_x - I_5,$$

где  $I_{40}$  — теплосодержание газовой смеси на входе в конденсационную колонну;

$I_{20}$  — теплосодержание газовой смеси на выходе из колонны;

$Q_{\text{к.к.}}$  — теплота конденсации аммиака из газовой смеси;

$Q_{\text{ж.к.}}$  — тепло жидкого аммиака на выходе из колонны;

$I_x$  — теплосодержание (кгмол) газовой смеси на выходе из конденсационной колонны (обратный ход газа в колонну синтеза);

$I_5$  — теплосодержание газовой смеси, выходящей из испарителя (кгмол).

$$Q_{\text{конд.}} = \frac{89\,743,75}{22,4} \cdot 7,59 \cdot 40 - \frac{88\,154,39}{22,4} \times$$

$$\times 7,6 \cdot 20 + 1555 \cdot 0,758 (279,4 - 22,4) =$$

$$= \frac{86\,200}{22,4} I_x - \frac{86\,200}{22,4} 7,64 \cdot 5,$$

\* Температура ухода газа 40° принята, учитывая возможные колебания в разное время года на выходе из водяного холодильника.

где 7,59 — теплоемкость газовой смеси при 40° и 7,52% NH<sub>3</sub>, ккал/кгмол. град.;

7,6 — теплоемкость газовой смеси при 20° и 5,89% NH<sub>3</sub>, ккал/кгмол. град.;

7,64 — теплоемкость газовой смеси на выходе из испарителя при 5° и 3,8% NH<sub>3</sub>, ккал/кгмол. град.;

279,4 — теплота конденсации аммиака при 24°, ккал/кг;

22,4 — теплосодержание жидкого аммиака при 20°, ккал/кг;  
 $Q_{\text{конд.}} = 921\,500 \text{ ккал};$

$$I_x = \frac{1\,068\,500}{3850} = 277 \text{ ккал/кгмол.}$$

Температура газа на выходе из конденсационной колонны

$$t_x = \frac{277}{7,54} = 36,8^\circ,$$

где 7,54 — теплоемкость газовой смеси при 36,8° и 5,89% NH<sub>3</sub>, ккал/кгмол. град.

### Тепловой баланс испарителя

Температурный режим в испарителе:

$$20^\circ \xrightarrow{\text{Газ}} 5^\circ$$

$$\xleftarrow{\text{Испарение NH}_3} -5^\circ$$

Температуру конденсации аммиака в испарителе принимаем

$$t_{\text{конд.}} = \frac{20 + 5}{2} = 12,5^\circ.$$

Уравнение теплового баланса испарителя:

$$Q_{\text{исп.}} = I_{20} - I_5 + Q_{\text{к.к.}} - Q_{\text{ж.к.}} + (Q_{\text{ж.к.}} - Q_{\text{ж.с.}}),$$

где  $I_{20}$  — теплосодержание газовой смеси на входе в испаритель;

$I_5$  — теплосодержание газовой смеси на выходе из испарителя;

$Q_{\text{к.к.}}$  — тепло конденсации аммиака;

$Q_{\text{ж.к.}}$  — тепло жидкого аммиака на выходе из испарителя;

$(Q_{\text{ж.к.}} - Q_{\text{ж.с.}})$  — тепло переохлаждения жидкого аммиака, поступающего из конденсационной колонны, от 20° до 5°.

$$Q_{\text{исп.}} = \frac{88\,154,39}{22,4} \cdot 7,6 \cdot 20 - \frac{86\,200}{22,4} \cdot 7,64 \cdot 5 +$$

$$+ 1920 \cdot 0,758 (290,5 - 5,5) + 1555 \cdot 0,758 (22,4 - 5,5) =$$

$$= 896\,900 \text{ ккал},$$

где 290,5 — теплота конденсации аммиака при 12,5 ккал/кг;

5,5 — теплосодержание жидкого аммиака на выходе из испарителя при 5°, ккал/кг;

С учетом 10% потерь холода

$$Q_{исп.} = 896\,900 \cdot 1,1 = 986\,600 \text{ ккал.}$$

Холодопроизводительность 1 кг аммиака

$$305,6 - 22,4 - (-5,5) = 277,7 \text{ ккал,}$$

где 305,6 — полная теплота испарения жидкого аммиака при  $-5^\circ$ , ккал/кг;

22,4 — теплосодержание жидкого аммиака при  $20^\circ$ , ккал/кг;

$-5,5$  — теплосодержание жидкого аммиака при  $-5^\circ$ , ккал/кг.

Расход жидкого аммиака составляет

$$\frac{986\,600}{277,7} = 3560 \text{ кг/час.}$$

### Расчет поверхности водяного конденсатора

Примем температуру охлаждающей воды на входе 30 и на выходе  $45^\circ$  в первом вводе и во втором вводе — на входе 30 и на выходе  $38^\circ$ .

Тип конденсатора — «труба в трубе». Внутренняя труба диаметром  $83 \times 14$  мм, наружная —  $133 \times 5$  мм; длина прямого участка трубы 14 000 мм, число параллельных секций — 6, число горизонтальных рядов — 10, количество конденсаторов — 2. Ввод воды в первый и девятый ряды, считая снизу, и ввод газа — сверху. Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в зоне конденсации принимаем таким же, как и в зоне перегрева второго ввода, так как конденсация аммиака в этих условиях (при наличии газа) мало скажется на коэффициенте теплоотдачи:

$$\alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{d}. \quad (121)$$

Критерий Nu:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}. \quad (122)$$

Критерий Re:

$$Re = \frac{W d_1}{\mu g}. \quad (123)$$

Объем газа, проходящего по трубам конденсатора при 300 ата и  $t_{ср.} = \frac{199 + 35}{2} = 117^\circ$ , составляет

$$V = \frac{78\,375}{300} 1,615 = 422 \text{ м}^3,$$

где 1,615 — коэффициент сжимаемости газовой смеси при 300 ата и  $117^\circ$ ;

Скорость газовой смеси в трубках

$$W = \frac{422}{0,785 \cdot 0,055^2 \cdot 3600 \cdot 2,6} = 4,115 \text{ м/сек.} \quad 75$$

где 0,055 — внутренний диаметр газовой трубы, м;

2 — количество конденсаторов, включенных параллельно;

6 — число секций в каждом конденсаторе.

Удельный вес газовой смеси

$$\gamma = \frac{36\,745}{422} = 87 \text{ кг/м}^3,$$

где 422 — объем газовой смеси при 300 ата и  $117^\circ$ , м<sup>3</sup>;

36 745 — вес смеси, кг.

Вязкость газовой смеси при 300 ата,  $117^\circ$  и 14,2% NH<sub>3</sub>

$$\mu = \frac{2073 \cdot 10^{-7}}{98,1} \text{ кг. сек/м}^2,$$

где 98,1 — коэффициент пересчета дина сек/см<sup>2</sup> в кг. сек/м<sup>2</sup>.

Критерий Re равен

$$Re = \frac{4,115 \cdot 0,055 \cdot 87}{\frac{2073 \cdot 10^{-7}}{98,1} \cdot 9,81} = 950\,000.$$

Критерий Pr

$$Pr = \frac{3600 C_p \mu g}{\lambda}.$$

Теплопроводность газовой смеси при данных условиях равна  $2870 \cdot 10^{-7} \cdot 360$  ккал/м. град. час,

где 360 — коэффициент пересчета кал/см. сек. град. в ккал/м × град. час.

Теплоемкость газовой смеси при данных условиях

$$C_p = \frac{7,82}{10,5} = 0,745 \text{ ккал/кг. град,}$$

где 7,82 — молярная теплоемкость газовой смеси, ккал/кгмол. град.,

10,5 — вес одного кгмоля газовой смеси, проходящей по трубам конденсатора, кг.

Критерий Pr

$$Pr = \frac{3600 \cdot 0,745 \cdot \frac{2073 \cdot 10^{-7}}{98,1} \cdot 9,81}{2870 \cdot 10^{-7} \cdot 360} = 0,538.$$

Критерий Nu

$$Nu = 0,023 \cdot 950\,000^{0,8} \cdot 0,538^{0,4} = 1090.$$

Коэффициент теплоотдачи

$$\alpha_1 = \frac{1090 \cdot 2870 \cdot 10^{-7} \cdot 360}{0,055} = 2050 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}^*$$

Определяем коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде:

$$\alpha_2 = (1190 + 21,5 t_{ср.} - 0,045 t_{ср.}^2) \frac{W^{0,8}}{d^{0,2}} \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.} \quad (124)$$

\* Расчет величины  $\alpha_1$  может быть произведен по номограмме рис. XIV.

Скорость воды равна:

$$W = \frac{236}{3600(0,123^2 - 0,083^2) 0,785 \cdot 2 \cdot 6} = 0,843 \text{ м/сек.}$$

где 0,123 — внутренний диаметр водяной трубы, м;  
0,083 — наружный диаметр газовой трубы, м.

Приведенный диаметр

$$d = \frac{0,123^2 - 0,083^2}{0,083} = 0,0992 \text{ м.}$$

Коэффициент теплоотдачи от стенок к воде в первом вводе:

$$\alpha'_2 = (1190 + 21,5 \cdot 37,5 - 0,045 \cdot 37,5^2) \frac{0,843^{0,8}}{0,0992^{0,2}} = 2680 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}$$

Здесь 37,5 — средняя температура воды.

Коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде во втором вводе:

$$\alpha''_2 = (1190 + 21,5 \cdot 34 - 0,045 \cdot 34^2) \frac{0,769^{0,8}}{0,0992^{0,2}} = (1190 + 731 - 52) \frac{0,812}{0,63} = 2110 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}$$

Здесь 34 — средняя температура воды;  
0,769 — скорость воды, м/сек.

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{3,14}{\frac{1}{\alpha_{\text{воды}} \cdot d_{\text{вн}}} + \frac{1,15}{\lambda_1} \lg \frac{d_{\text{вн}}}{d_a} + \frac{1,15}{\lambda_2} \lg \frac{d_{\text{вн}}}{d_n} + \frac{1}{\alpha_{\text{газа}} \cdot d_s}} \text{ ккал/м. град. час.},$$

где  $d_{\text{вн}}$  — наружный диаметр газовой трубы со слоем накипи толщиной 2 мм;

$\lambda_1$  — теплопроводность стали 40 ккал/м. град. час;

$\lambda_2$  — теплопроводность накипи 2 ккал/м. град. час.

Коэффициент теплопередачи в первом вводе:

$$K_1 = \frac{3,14}{\frac{1}{2680 \cdot 0,085} + \frac{1,15}{40} \lg \frac{0,083}{0,055} + \frac{1,15}{2} \lg \frac{0,085}{0,083} + \frac{1}{2050 \cdot 0,055}} = 130 \text{ ккал/м. град. час.}$$

Коэффициент теплопередачи во втором вводе:

$$K_2 = 127,5 \text{ ккал/м. град. час.}$$

Средняя разность температур в первой зоне:

$$\begin{array}{ccc} 199^\circ & \xrightarrow{\text{Газ}} & 70^\circ \\ 45^\circ & \xleftarrow{\text{Конденсат}} & 30^\circ \end{array} \quad \Delta t_{\text{ср}} = \frac{154 - 40}{2,3 \lg \frac{154}{40}} = 84,6^\circ.$$

Нагрев воды в зоне перегрева во втором вводе:

$$\frac{460000}{1000 \cdot 215} = 2,14^\circ.$$

где 460000 — тепло, отдаваемое газом в зоне перегрева во втором вводе, ккал/час;

215 — расход воды во втором вводе, м<sup>3</sup>/час.

Разность температур:

$$\begin{array}{ccc} 70^\circ & \xrightarrow{\text{Газ}} & 53^\circ \\ 38^\circ & \xleftarrow{\text{Вода}} & (38 - 2,14) = 35,86^\circ \end{array} \quad \Delta t_{\text{ср.}} = \frac{32 + 17,14}{2} = 24,57^\circ.$$

Разность температур в зоне конденсации:

$$\begin{array}{ccc} 53^\circ & \xrightarrow{\text{Газ}} & 35^\circ \\ 35,86^\circ & \xleftarrow{\text{Вода}} & 30^\circ \end{array} \quad \Delta t_{\text{ср.}} = \frac{17,14 - 5}{2,3 \lg \frac{17,14}{4}} = 9,72^\circ.$$

Необходимая длина труб водяного конденсатора.

В первой зоне перегрева

$$l_1 = \frac{3530000}{84,6 \cdot 130} = 321 \text{ м.}$$

Во второй зоне перегрева

$$l_2 = \frac{460000}{24,57 \cdot 127,5} = 147 \text{ м.}$$

В зоне конденсации

$$l_3 = \frac{1257500}{9,72 \cdot 127,5} = 1015 \text{ м.}$$

Общая длина труб составляет 1483 м, а фактическая длина труб  $10 \cdot 6 \cdot 2 \cdot 14 = 1680 \text{ м.}$

Запас поверхности равен = 13,3%.

### Расчет поверхности испарителя

Температурный режим испарителя:

$$\begin{array}{ccc} 20^\circ & \xrightarrow{\text{Газ}} & 5^\circ \\ -5^\circ & \xleftarrow{\text{Испаритель NH}_3} & -5^\circ \end{array} \quad \Delta t_{\text{ср.}} = \frac{25 - 10}{2,3 \lg \frac{25}{10}} = 16,4^\circ.$$

### Конструкция испарителя

Число змеевиков — 22; диаметр труб змеевиков 60 × 12 мм; диаметр корпуса испарителя 2100 мм, поверхность теплообмена 175 м<sup>2</sup>.

Определяем коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы по формуле

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}.$$

Определяем

$\lambda$  — теплопроводность газовой смеси  $2780 \cdot 10^{-7} = 360 \text{ ккал/м. град. час.}$

$C_p$  — теплоемкость газовой смеси 0,789 ккал/кг. град;

$W$  — скорость газовой смеси в трубках змеевиков 4,56 м/сек;

$\mu$  — вязкость газовой смеси  $\frac{1655 \cdot 10^{-7}}{98,1} \text{ кг. сек/м}^2$ ;

$\gamma$  — удельный вес газовой смеси 104 кг/м<sup>3</sup>.

Коэффициент теплоотдачи, по номограмме рис. XIV.

$$\alpha_1 = 3015 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}$$

Определяем коэффициент теплоотдачи от испаряющегося аммиака по формуле

$$\alpha \cong 245 \sqrt[3]{\frac{\Delta t}{z}}, \quad (125)$$

$$\alpha_2 = 245 \sqrt[3]{\frac{8,75}{0,14}} = 245 \sqrt[3]{62,5} = 970 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.},$$

где  $\Delta t$  — разность температур между стенкой и испаряющимся аммиаком, равная  $8,75^\circ$ ;

$z$  — вязкость теплоносителя, равная 0,14 сантипуазов.

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{3,14}{\frac{2}{3015 \cdot 0,036} + \frac{1}{2 \cdot 40} + 2,3 \lg \frac{0,06}{0,036} + \frac{1}{970 \cdot 0,06}} = 95,7 \text{ ккал/м. град. час.}$$

Необходимая общая длина змеевиков при средней разности температур  $16,4^\circ$ :

$$L_{\text{общ.}} = \frac{968\,000}{95,7 \cdot 16,4} = 612 \text{ п. м.}$$

#### Расчет поверхности конденсационной колонны

Конструкция теплообменника: диаметр кожуха 774 мм, диаметр трубки  $14 \times 2$  мм, число трубок 1326, шаг трубок 18,5 мм, расстояние между перегородками 150 мм, диаметр выреза в кольце 210 мм, диаметр диска перегородки 500 мм, диаметр центральной трубы теплообменника  $159 \times 7$  мм.

Определяя данные для расчета поверхности теплообмена, находим

скорость газа в трубках 0,982 м/сек;

удельный вес газовой смеси 100 кг/м<sup>3</sup>;

вязкость газовой смеси  $\frac{1635 \cdot 10^{-7}}{98,1}$  кг. сек/м<sup>2</sup>.

Критерий  $Re$

$$Re = \frac{0,982 \cdot 0,01 \cdot 100}{\frac{1635 \cdot 10^{-7}}{98,1}} = 60\,000.$$

Теплопроводность газовой смеси равна  $2880 \cdot 10^{-7} \times 360 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час}$  (рис. VIII)

Теплоемкость газа

$$C_p = \frac{7,51}{9,54} = 0,787 \text{ ккал/кг. град.}$$

Критерий  $Pr$  равен 0,447;

критерий  $Nu$

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} = 111.$$

Коэффициент теплоотдачи в трубном пространстве

$$\alpha_1 = Nu \frac{\lambda}{d} = \frac{111 \cdot 2880 \cdot 10^{-7} \cdot 360}{0,01} = 1150 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}$$

Критерий  $Nu$  для теплообменника с поперечными перегородками в межтрубном пространстве определяется по формуле

$$Nu = CD_{\text{экв}}^{0,6} \cdot Re^{0,6} \cdot Pr^{0,33} \left( \frac{\mu}{\mu_{\text{ср.}}} \right)^{0,14}. \quad (126)$$

Для кольцевых перегородок  $C = 2,08$ .

Критерий  $Re = 301\,000$ .  $D_{\text{экв}} = 0,0173$  м.

Критерий  $Pr = 0,477$ .

Критерий  $Nu = 300$ ,

откуда коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве равен  $1750 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}$ , коэффициент теплопередачи  $K = 671 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}$

Необходимая поверхность теплопередачи составляет  $179,5 \text{ м}^2$ .

#### Расчет температурного режима в катализаторной коробке с одинарными противоточными трубками

Конструктивные данные колонны синтеза: диаметр колонны 1200 мм, высота колонны 18 000 мм, наружный диаметр кожуха катализаторной коробки 870 мм, внутренний диаметр катализаторной коробки 690 мм, диаметр трубок  $17 \times 2$  мм, количество трубок 202, диаметр центральной трубы 159 мм, свободное сечение катализаторной коробки  $0,306 \text{ м}^2$ , объем катализатора  $4,31 \text{ м}^3$  (см. рис. 25),

Для расчета условно разбиваем длину катализаторной коробки на ряд участков и принимаем, что на каждом участке катализаторной коробки образуется 2 объемных процента аммиака (за исключением первого и последнего участков). В нашем случае в катализаторную коробку поступает азото-водородная смесь с содержанием аммиака 3,8%.

Определяем условную длину катализаторной зоны, необходимую для образования аммиака и газовой смеси от 0 до 3,8%.

Длину условного участка катализаторной зоны находим по формуле

$$\Delta L_0 = \frac{V_{\text{д.к.}} \cdot 100}{FW_0 (100 + Z_0)} \text{ м},$$

где

$V_{\text{д.к.}}$  — часовой объем газовой смеси на входе в катализатор при  $0^\circ$  и 760 мм рт. ст. =  $86\,200 \text{ м}^3/\text{час.}$

$Z_0$  — 3,8%  $\text{NH}_3$ ;

$F$  — свободное сечение катализаторной коробки =  $0,306 \text{ м}^2$ ;

$W_0$  — объемная скорость, при которой образуется  $Z_0$  — 3,8 объемного процента аммиака при средней температуре контактирования (рис. 26).

Длина условного участка катализаторной зоны составляет

$$\Delta L_0 = \frac{86\,200 \cdot 100}{0,306 \cdot 35 \cdot 10^4 \cdot 103,8} = 0,775 \text{ м.}$$

Длина первого участка катализаторной зоны

$$\Delta L_1 = \frac{86\,200 \cdot 100}{0,306 \cdot 12,5 \cdot 10^4 \cdot 105,8} - 0,775 = 1,355 \text{ м.}$$

Общая длина первого и второго участков катализаторной зоны

$$\Delta L_1 + \Delta L_2 = \frac{86\,200 \cdot 100}{0,306 \cdot 7,25 \cdot 10^4 \cdot 107,8} - 0,775 = 2,825 \text{ м.}$$

Аналогичным образом рассчитываются другие участки зон.

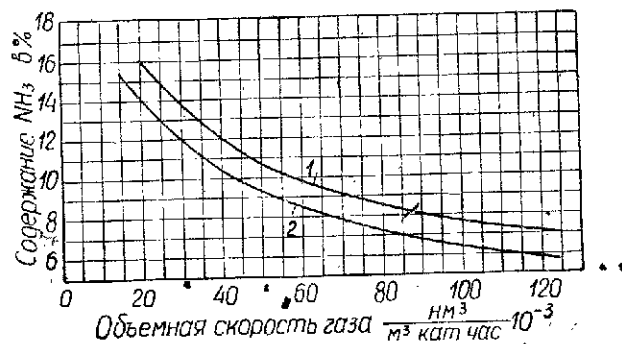


Рис. 26. Зависимость содержания аммиака в смеси от объемной скорости газа.

1 — лабораторные данные; 2 — производственные данные.

Общая длина первого, второго и третьего участков катализаторной зоны

$$\Delta L_1 + \Delta L_2 + \Delta L_3 = \frac{86\,200 \cdot 100}{0,306 \cdot 4,6 \cdot 10^4 \cdot 1,098} - 0,775 = 4,795 \text{ м.}$$

Общая длина первого, второго, третьего и четвертого участков катализаторной зоны

$$\begin{aligned} \Delta L_1 + \Delta L_2 + \Delta L_3 + \Delta L_4 = \\ = \frac{86\,200 \cdot 100}{0,306 \cdot 3,1 \cdot 10^4 \cdot 1,118} - 0,775 = 7,295 \text{ м.} \end{aligned}$$

Общая длина первого, второго, третьего, четвертого и пятого участков катализаторной зоны

$$\begin{aligned} \Delta L_1 + \Delta L_2 + \Delta L_3 + \Delta L_4 + \Delta L_5 = \\ = \frac{86\,200 \cdot 100}{0,306 \cdot 2,0 \cdot 10^4 \cdot 1,142} - 0,775 = 11,5 \text{ м.} \end{aligned}$$

Введем обозначения:  $t'_1$  — температура газа на входе в первый участок катализаторной зоны;  $t'_2$  — температура газа на выходе из трубок в первом участке катализаторной зоны;

$t_1$  — температура газа на выходе из первого участка катализаторной зоны (рис. 27);  $t_2$  — температура газа на входе в трубки первого участка катализаторной зоны;  $\Delta t$  — изменение температуры газа в трубках первого участка катализаторной зоны;  $\Delta t_p$  — нагрев 1 кг газовой смеси за счет тепла реакции в первом участке катализаторной зоны;  $\Delta L_1$  — длина первого участка катализаторной зоны, м;  $K$  — коэффициент теплопередачи от газа в катализаторной зоне к газу в трубках, ккал/м. град. час.;  $n$  — число трубок;  $g$  — количество газовой смеси, кг/час;  $C_p$  — теплоемкость газовой смеси, ккал/кг · град.

Нагрев 1 кг газовой смеси за счет тепла реакции определяется по формуле

$$\Delta t_p = \frac{Q_0 g}{100 C_p},$$

где  $Q_0$  — теплота реакции при образовании 1 кг аммиака, ккал;

$g$  — весовой процент аммиака, определяемый по формуле

$$g = \frac{2z \cdot 100}{(100 + z)},$$

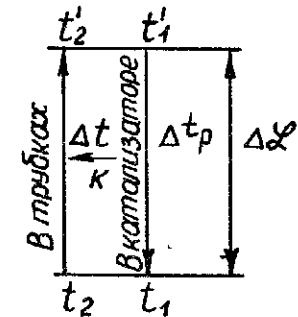


Рис. 27. Схема распределения температур на входе в катализаторную коробку.

где  $z$  — содержание аммиака в газовой смеси, % объемный.

Количество аммиака, образовавшегося в первом участке катализаторной зоны на 1 кг газовой смеси, определяется по формуле

$$g_{\text{NH}_3}^I = \frac{g_1}{100} - \frac{g_0}{100} = \left[ \frac{2Z_1}{(100 + Z_1)} - \frac{2Z_0}{(100 + Z_0)} \right].$$

Количество аммиака, образовавшегося в последующих участках катализаторной зоны на 1 кг газовой смеси, определяется по той же формуле:

$$g_{\text{NH}_3}^I = \frac{2 \cdot 5,8}{(100 + 5,8)} - \frac{2 \cdot 3,8}{(100 + 3,8)} = 0,0364 \text{ кг;}$$

$$g_{\text{NH}_3}^{II} = \frac{2 \cdot 7,8}{100 + 7,8} - \frac{2 \cdot 5,8}{100 + 5,8} = 0,0351 \text{ кг;}$$

$$g_{\text{NH}_3}^{III} = \frac{2 \cdot 9,8}{100 + 9,8} - \frac{2 \cdot 7,8}{100 + 7,8} = 0,0339 \text{ кг;}$$

$$g_{\text{NH}_3}^{IV} = \frac{2 \cdot 11,8}{100 + 11,8} - \frac{2 \cdot 9,8}{100 + 9,8} = 0,0325 \text{ кг;}$$

$$g_{\text{NH}_3}^V = \frac{2 \cdot 14,2}{100 + 14,2} - \frac{2 \cdot 11,8}{100 + 11,8} = 0,038 \text{ кг.}$$

Количество газовой смеси на входе в колонну синтеза равно 86 200 м³ или 36 760 кг.

Нагрев 1 кг газовой смеси в первом участке катализаторной зоны

$$\Delta t_p^I = \frac{13,265 \cdot 0,0364 \cdot 100}{100 \cdot \frac{7,26}{9,32}} = 36,4^\circ,$$

где 13 265 — тепловой эффект реакции образования аммиака при  $475^\circ$ , ккал/кг.мол;  
7,26 — теплоемкость газовой смеси при  $475^\circ$  и 5,8%  $\text{NH}_3$ , ккал/кг.мол.град;  
во втором участке катализаторной зоны

$$\Delta t_p^{II} = \frac{779 \cdot 3,51}{100 \cdot \frac{7,4}{9,32}} = 35,1^\circ,$$

где 7,3 — теплоемкость газовой смеси при  $475^\circ$  и 7,8%  $\text{NH}_3$ , ккал/кг.мол.град;  
в третьем участке катализаторной зоны

$$\Delta t_p^{III} = \frac{779 \cdot 0,0339 \cdot 100}{100 \cdot \frac{7,45}{9,32}} = 32,7^\circ,$$

где 7,45 — теплоемкость газовой смеси при  $475^\circ$  и 9,8%  $\text{NH}_3$ , ккал/кг.мол.град;  
в четвертом участке катализаторной зоны

$$\Delta t_p^{IV} = \frac{779 \cdot 0,0325 \cdot 100}{100 \cdot \frac{7,58}{9,32}} = 31,1^\circ,$$

где 7,58 — теплоемкость газовой смеси при  $475^\circ$  и 11,8%  $\text{NH}_3$ , ккал/кг.мол.град;  
в пятом участке катализаторной зоны

$$\Delta t_p^V = \frac{779 \cdot 0,038 \cdot 100}{100 \cdot \frac{7,68}{9,32}} = 36,3^\circ,$$

где 7,68 — теплоемкость газовой смеси при  $475^\circ$  и 14,2%  $\text{NH}_3$ , ккал/кг.мол.град.

Определяем коэффициент теплоотдачи от катализатора по формуле Кольборна:

$$\alpha_2 = 8aC_p z^{0,2} \cdot g^{0,83} \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час.град}, \quad (127)$$

где  $a = f\left(\frac{D_p}{D_t}\right)$ ;

$C_p$  — теплоемкость газа, ккал/кг.град;  
 $D_p$  — средний диаметр частиц катализатора, м;  
 $D_t$  — внутренний диаметр трубы или приведенный диаметр живого сечения катализаторной коробки, м;  
 $g$  — весовая скорость газа, кг/м<sup>2</sup>сек;  
 $z$  — вязкость газовой смеси, сантипуазы.

Таблица значений  $a$

|                          |      |      |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| $\frac{D_p}{D_t} = 0,05$ | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 |
| $a = 29$                 | 37   | 40   | 39   | 37   | 34   |

Живое сечение катализаторной коробки

$$F = 0,785 (0,69^2 - 202 \cdot 0,017^2 - 0,159^2) = 0,306 \text{ м}^2.$$

Приведенный диаметр равен

$$D_t = \frac{4 \cdot 0,306}{(0,69 + 0,017 \cdot 202) 3,14} = 0,0945 \text{ м.}$$

При  $\frac{D_p}{D_t} = \frac{0,006}{0,0945} = 0,0635$   $a = 31,2$ .

Весовая скорость газа

$$g = \frac{35885}{0,306 \cdot 3600} = 32,6 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сек.}$$

Теплоемкость газа  $C_p$  равна 0,799 ккал/кг.град.

Вязкость газа  $z = 0,027$  сантипуазы;

$$\alpha_1 = 8 \cdot 31,2 \cdot 0,799 \cdot 0,027^{0,2} \cdot 32,6^{0,83} = 1750 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час.град.}$$

Коэффициент теплоотдачи к газу в трубках

$$\alpha_2 = 481 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час.град.}$$

$$K = \frac{3,14}{\frac{1}{1750 \cdot 0,017} + \frac{1,15}{15} \lg \frac{0,017}{0,013} + \frac{1}{481 \cdot 0,013}} = 15,5 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час.град.}$$

Определяем изменения температуры газа в трубках

$$\Delta t = A(t_1^I - t_2^I + 0,5\Delta t_p);$$

$$A = \frac{K\pi\Delta L\beta}{gC_p},$$

где  $\beta$  — коэффициент, зависящий от отношения максимальной разности температур на одной стороне данного участка катализаторной зоны к минимальной разности температур на другой стороне этого же участка, т. е.  $\beta$  есть функция отношения  $\Delta t_{\max} : \Delta t_{\min}$ .

Значения  $\beta$  находим по таблице:

|                                           |   |       |       |       |       |      |       |       |
|-------------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| $\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}$ | 1 | 2     | 4     | 6     | 8     | 10   | 25    | 1000  |
| $\beta$                                   | 1 | 0,962 | 0,866 | 0,798 | 0,748 | 0,71 | 0,575 | 0,426 |

Для определения  $\Delta t$  из уравнения сначала вычисляем значение коэффициента  $A$  при  $\beta = 1$ , затем находим температуры  $t_1$  и  $t_2$  по уравнениям

$$t_1 = t_1^I - \Delta t_p - \Delta t;$$

$$t_2 = t_2^I - \Delta t.$$

Далее определяем отношение  $\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}$  и по нему находим в таблице значение коэффициента  $\beta$  и делаем поправку к коэффициенту  $A$ , затем определяем новое значение  $\Delta t$ .

Задаемся температурой  $t_1^1 = 450^\circ$ .

Для первого участка катализаторной зоны  $t_1^1 = t_2^1 = 450^\circ$ .  
Определяем температурный режим в трубках первого участка катализаторной зоны при  $K = 15,5 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}^\circ$ ;  $n = 202$ ,  $\Delta L_1 = 1,355 \text{ м}$ ,  $g = 35885 \text{ кг/час}$ ,  $C_p = 0,767 \text{ ккал/кг} \times \text{град}^\circ$ :  $\Delta t_p^1 = 36,4^\circ$ .

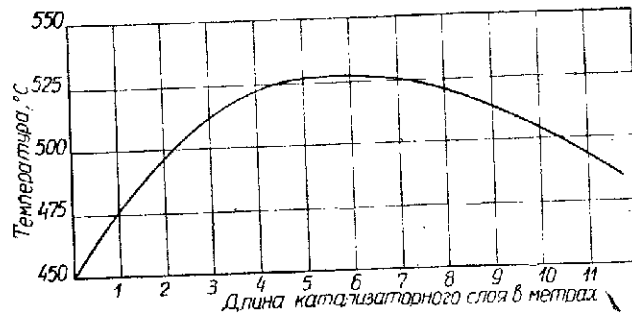


Рис. 28. Изменение температуры смеси по высоте катализаторной коробки.

Для расчета  $t_1$  и  $t_2$  в первом участке катализаторной зоны значение коэффициента  $\beta$  берется минимальным, т. е.  $\beta = 0,426$ .

$$A = \frac{15,5 \cdot 202 \cdot 1,355 \cdot 0,426}{35885 \cdot 0,767} = 0,0656;$$

$$\Delta t_1 = 0,656 (450 - 450 + 0,5 \cdot 36,4) = 1,194^\circ;$$

$$t_1 = 450 + 36,4 - 1,194 = 485,206^\circ;$$

$$t_2 = 450 - 1,194 = 448,806^\circ.$$

Для проверки правильности вычисленных температур решаем следующие уравнения:

$$Q_1 = C_p g \Delta t = 35885 \cdot 0,767 \cdot 1,194 = 32900 \text{ ккал/час};$$

$$Q_2 = K n \Delta L_1 t_{\text{ср}} \beta = 15,5 \cdot 202 \cdot 1,355 \cdot 18,2 \cdot 0,426 = 32900 \text{ ккал/час};$$

$$t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\max} + \Delta t_{\min}}{2} = \frac{(485,206 - 448,806) + (450 - 450)}{2} = 18,2^\circ;$$

$Q_1 = Q_2$ , следовательно,  $t_1$  и  $t_2$  вычислены правильно.

Расчет температурного режима на следующих участках катализаторной зоны производится аналогично вышеприведенному расчету.

На рис. 28 дана зависимость температуры от высоты катализаторной коробки.

В таблице 30 приведены сводные данные о температурном режиме по длине катализаторной коробки с противоточными трубками.

#### Расчет теплообменника колонны синтеза

В расчете принято, что все количество газовой смеси, поступающей в колонну, проходит через теплообменник.

$$\text{Температурный режим: } \begin{matrix} 492^\circ & \longrightarrow & 199^\circ \\ 320^\circ & \longleftarrow & 37^\circ \end{matrix}$$

Количество тепла, необходимого для нагрева идущей по трубкам теплообменника газовой смеси от  $37^\circ$  до  $320^\circ$ , равно

$$Q = \frac{86200}{22,4} \cdot 7,34 (320 - 37) = 8000000 \text{ ккал/час}.$$

Конструкция теплообменника: диаметр кожуха 730/720 мм; диаметр трубки  $14 \times 2 \text{ мм}$ ; число трубок 1090; шаг трубок 18,5 мм; расстояние между перегородками 150 мм; диаметр выреза в кольце 210 мм; диаметр диска перегородки 500 мм; диаметр центральной трубы 125 мм.

Определяем коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в трубном пространстве.

Скорость газа в трубках равна 1,765 м/сек; удельный вес газовой смеси — 67,6 кг/м<sup>3</sup>.

$$\text{Вязкость газовой смеси } \frac{2030 \cdot 10^{-7}}{98,1} \text{ кг} \cdot \text{сек/м}^2.$$

$$\text{Re} = \frac{1,765 \cdot 0,01 \cdot 67,6}{\frac{2030 \cdot 10^{-7}}{98,1} \cdot 9,81} = 58800.$$

Теплопроводность газовой смеси равна  $3560 \cdot 10^{-7} \times 360 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}^\circ$ .

Теплоемкость газовой смеси равна 0,767 ккал/кг · град.

$$\text{Pr} = \frac{3600 \frac{2030 \cdot 10^{-7}}{98,1} \cdot 9,81 \cdot 0,767}{3560 \cdot 10^{-7} \cdot 360} = 0,4375.$$

$$\text{Nu} = 0,023 \text{ Re}^{0,8} \text{ Pr}^{0,4} = 0,023 \cdot 58800^{0,8} \cdot 0,4375^{0,4} = 107,4.$$

Коэффициент теплоотдачи в трубном пространстве

$$\alpha_{\text{тр}} = \text{Nu} \frac{\lambda}{d} = \frac{107,4 \cdot 3560 \cdot 10^{-7} \cdot 360}{0,01} = 1380 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}^\circ.$$

Определяем коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве:

$$\text{Nu} = C D_{\text{экв}}^{0,6} \text{ Re}^{0,6} \text{ Pr}^{0,33} \left( \frac{\mu}{\mu_{\text{ср}}} \right)^{0,14}.$$

| № участка катализаторной зоны, считая сверху | Длина участка катализаторной зоны $\Delta L$ , м | Объемная скорость газовой смеси, час <sup>-1</sup> | NH <sub>3</sub> на выходе из участка, % объемные | $\Delta t_p$ по участкам, °C | $\Delta t$ по участкам, °C | Температура газовой смеси, °C |           |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------|
|                                              |                                                  |                                                    |                                                  |                              |                            | в катализаторе                | в трубках |
| 1                                            | 1,355                                            | 125 000                                            | 5,8                                              | 36,4                         | 1,194                      | 485,2                         | 448,8     |
| 2                                            | 1,47                                             | 72 500                                             | 7,8                                              | 35,1                         | 8,53                       | 511,7                         | 440,2     |
| 3                                            | 1,97                                             | 46 000                                             | 9,8                                              | 32,7                         | 19,0                       | 525,4                         | 421,2     |
| 4                                            | 2,5                                              | 31 000                                             | 11,8                                             | 31,1                         | 32,3                       | 524,2                         | 388,9     |
| 5                                            | 4,28                                             | 20 000                                             | 14,2                                             | 36,3                         | 70,3                       | 490,2                         | 318,6     |

Примечание: Содержание NH<sub>3</sub> в газовой смеси на входе в первый участок катализаторной зоны равно 3,8%.

Скорость газовой смеси в межтрубном пространстве равна 5,23 м/сек; удельный вес ее 57,3 кг/м<sup>3</sup>; вязкость  $\frac{2650 \cdot 10^{-7}}{98,1}$  кг × сек/м<sup>2</sup>.

$$Re = \frac{5,23 \cdot 0,01795 \cdot 57,3}{\frac{2650 \cdot 10^{-7}}{98,1} \cdot 9,81} = 203\,000.$$

$$D_{\text{экв}} = \frac{0,72^2 + 1090 \cdot 0,014^2 + 0,125^2}{0,72 + 1090 \cdot 0,014 + 0,125} = 0,01795 \text{ м},$$

где 0,72 — внутренний диаметр кожуха теплообменника, м;  
1090 — количество трубок;  
0,014 — наружный диаметр трубок, м;  
0,125 — диаметр центральной трубы, м.

Теплоемкость газовой смеси равна 0,74 ккал/кг · град.  
Теплопроводность газовой смеси составляет  $3650 \cdot 10^{-7}$  × 360 ккал/м · час · град.

$$Pr = \frac{3600 \frac{2650 \cdot 10^{-7}}{98,1} \cdot 9,81 \cdot 0,74}{3650 \cdot 10^{-7} \cdot 360} = 0,537.$$

$$Nu = 2,08 \cdot 0,01795^{0,6} \cdot 203\,000^{0,6} \cdot 0,537^{0,33} \left( \frac{2650 \cdot 10^{-7}}{2430 \cdot 10^{-7}} \right)^{0,14} = 236.$$

Вязкость газовой смеси  $\frac{2430 \cdot 10^{-7}}{98,1}$  кг · сек/м<sup>2</sup>.

Коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве

$$\alpha_2 = \frac{236 \cdot 3650 \cdot 10^{-7} \cdot 360}{0,01795} = 1730 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}.$$

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{1380} + \frac{0,002}{40} + \frac{1}{1730}} = 741 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град},$$

где 40 — теплопроводность стали, ккал/м · час · град.

Необходимая поверхность теплопередачи

$$F = \frac{8000000}{741 \cdot 167} = 64,7 \text{ м}^2,$$

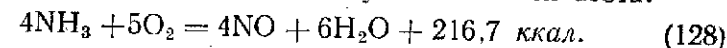
с учетом запаса 50% — 97 м<sup>2</sup>.

- И. П. Сидоров, М. И. Маркина, Э. С. Денисова. Труды ГИАП, т. IV, 60, 1954.  
 И. П. Сидоров. Труды ГИАП, т. VI, 266, 1956.  
 В. А. Каржавин. Расчеты по технологии связанного азота, ОНТИ, 1935.  
 В. И. Атрощенко, Н. А. Гавря. «Журн. прикл. химии», т. 30, 12, 1741 (1957); т. 32, 1, 99 (1959).  
 В. Л. Волков. «Журн. хим. промышленности», 2, 31 (1939).  
 Справочная книжка азотчика, ГИАП, М., 1944.  
 Д. А. Эпштейн. Химия и технология связанного азота. ОНТИ, Москва, 1939.

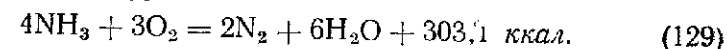
# ГЛАВА IX

## РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПОД АТМОСФЕРНЫМ ДАВЛЕНИЕМ МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

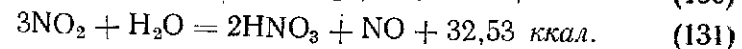
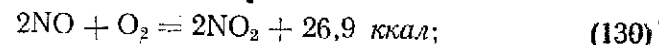
Первая стадия производства азотной кислоты контактным окислением аммиака связана с получением окиси азота:



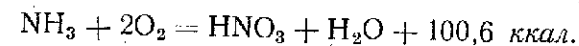
Протекающие при этом побочные реакции выражаются одним суммарным уравнением:



Последующая переработка полученной окиси азота связана с охлаждением газа, окислением окиси азота и абсорбцией полученной двуокиси азота водой:



Суммарная реакция без учета побочных может быть представлена уравнением



Применение воздуха, обогащенного кислородом, позволяет получить нитрозные газы с высоким содержанием окиси азота и повысить скорость реакции. Контактное окисление аммиака под атмосферным давлением обеспечивает относительно высокий выход окиси азота при малых потерях катализатора.

Общая схема установки для получения азотной кислоты под атмосферным давлением приведена на рис. 29.

Воздух через воздухозаборную трубу 1 подается для очистки от механических и химических примесей в ситчатый промыватель 2, а затем пропускается через картонный фильтр 3. Аммиак, поступающий со склада, очищается от масла и механических примесей в коксовом фильтре 5, а затем в картонном фильтре 6.

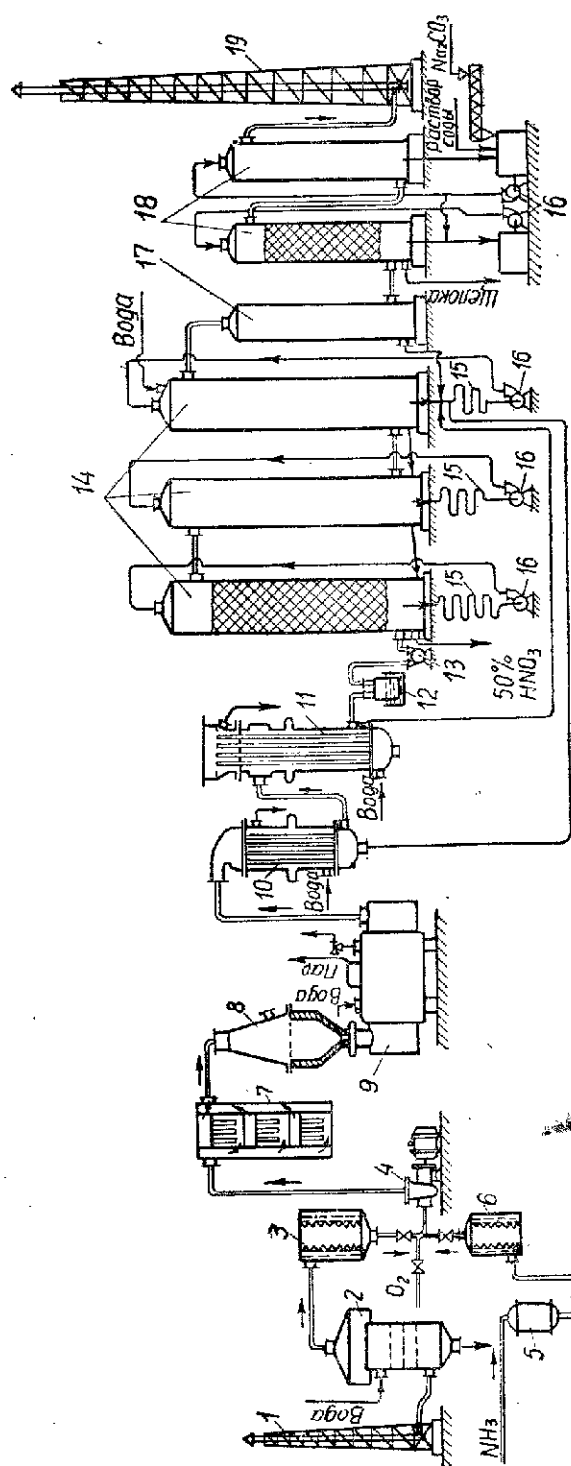


Рис. 29. Схема установки для производства азотной кислоты под атмосферным давлением.

1 — воздушная труба; 2 — ситчатый промыватель воздуха; 3 — фильтр; 4 — аммиачно-воздушный вентилятор; 5 — аммиачный фильтр от масла; 6 — матрасчато-картонный фильтр; 7 — поролитовый фильтр; 8 — контактный аппарат; 9 — котел-утилизатор; 10 — скоростной холодильник; 11 — газовый холодильник; 12 — гидрозатвор; 13 — газодувка; 14 — башня кислотной абсорбции; 15 — кислотные холодильники; 16 — насосы; 17 — окислительная башня; 18 — башня щелочной абсорбции; 19 — выхлопная труба.

Очищенный воздух и аммиак вместе с добавочным кислородом засасываются аммиачно-воздушным вентилятором 4, проходят поролитовый фильтр 7 и контактный аппарат 8.

Нитрозные газы из контактного аппарата с температурой 780 — 800° направляются в котел-утилизатор 9, где охлаждаются до 250°. Затем эти газы охлаждаются до 35 — 37° в скоростном холодильнике 10. Здесь происходит окисление окиси азота и образование 2 — 4-процентной азотной кислоты. Дальнейшее охлаждение нитрозных газов происходит в газовом холодильнике 11. Пройдя гидрозатвор 12, газы подаются газодувкой 13 в абсорбционное отделение.

Абсорбция нитрозных газов водой и образование азотной кислоты производится в трех абсорбционных башнях 14, наполненных насадкой. Циркуляция кислоты в башнях осуществляется насосами 16. Охлаждается она в кислотных холодильниках 15.

В последнюю по ходу газа башню подается вода. Конденсаты из холодильников направляются в третью башню. Нитрозные газы после кислотной абсорбции поступают в окислительную башню 17. Окисленные нитрозные газы поглощаются в щелочных абсорбционных башнях 18 раствором соды с образованием щелоков нитрита натрия.

#### КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

При расчете приняты следующие исходные данные: производительность контактного аппарата 10  $m$   $NH_3$  в сутки; содержание аммиака в сухой смеси 11,6%; отношение кислорода к аммиаку 2,05; степень окисления аммиака 97%; степень абсорбции окислов азота 99%, в том числе щелочью 19%. Часовой расход аммиака составляет

$$\frac{1000 \cdot 10}{24} = 416,7 \text{ кг или } 24,5 \text{ кгмол.}$$

Часовой расход аммиачно-воздушной смеси

$$\frac{24,5 \cdot 100}{11,6} = 211,2 \text{ кгмол.}$$

Количество кислорода в смеси равно  $2,05 \cdot 24,5 = 50,2 \text{ мол.}$  и азота  $211,2 - 24,5 - 50,2 = 136,5 \text{ кгмол.}$

Количество вводимого воздуха ( $x$ ) и добавочного кислорода ( $y$ ) с 7%  $N_2$  определяем из уравнений

$$\begin{aligned} 50,2 &= 0,21x + 0,93y; \\ 136,5 &= 0,79x + 0,07y, \end{aligned}$$

откуда

$$x = 171,57 \text{ кгмол и } y = 15,23 \text{ кгмол.}$$

Если упругость паров воды равна 23,75 мм рт. ст. и степень насыщения — 100%, то паров воды с газами поступает

$$\frac{23,76 \cdot 171,57}{760 - 23,76} = 5,54 \text{ кгмол.}$$

Состав газа до контактного аппарата:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NH <sub>3</sub>  | 24,5   | 11,3      |
| O <sub>2</sub>   | 50,2   | 23,14     |
| N <sub>2</sub>   | 136,5  | 63,00     |
| H <sub>2</sub> O | 5,54   | 2,56      |
|                  | 216,74 | 100,0     |

После окисления аммиака согласно реакциям (128) и (129) образуется окиси азота  $0,97 \cdot 24,5 = 23,76$  кгмол и азота  $0,5 \cdot 0,03 \cdot 24,5 = 0,37$  кгмол.

Связывается кислорода по реакции (128)  $1,25 \cdot 0,97 \cdot 24,5 = 29,71$  кгмол и по реакции (129)  $0,75 \cdot 0,03 \cdot 24,5 = 0,55$  кгмол.

В газе остается кислорода  $50,2 - (29,71 + 0,55) = 19,94$  кгмол. По обеим реакциям образуется воды  $1,5 \cdot 24,5 = 36,75$  кгмол.

Состав газа после окисления:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO               | 23,76  | 10,65     |
| O <sub>2</sub>   | 19,94  | 8,95      |
| N <sub>2</sub>   | 136,87 | 61,4      |
| H <sub>2</sub> O | 42,29  | 19,0      |
|                  | 222,86 | 100,0     |

Работами В. И. Атрошенко и А. П. Засорина установлено, что направление движения аммиачно-воздушной смеси в контактом аппарате сверху вниз наиболее эффективно, а внутренняя изоляция нижней части аппарата позволяет использовать большее количество тепла реакции и вернуть его в виде пара в котле-утилизаторе.

Из практических данных напряженность катализатора на единицу активной поверхности контактной сетки принята равной 600 кг NH<sub>3</sub>/м<sup>2</sup> в сутки.

Напряженность катализатора, по данным Уле, исходя из диффузии аммиака в воздухе, можно определить из уравнения

$$g = \frac{D}{RTZ} \text{ кгмол/м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм NH}_3,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии аммиака в воздухе, м<sup>2</sup>/сек;

$R$  — газовая постоянная, м<sup>3</sup> · атм/кгмол · град.;

$T$  — температура поверхности катализатора, °К;

$Z$  — средняя длина пути диффузии молекулы аммиака, м.

Коэффициент диффузии при 773°С будет составлять

$$D = 0,236 \cdot 10^{-4} \left( \frac{T}{298} \right)^{1,5} = 0,236 \cdot 10^{-4} \left( \frac{273 + 773}{298} \right)^{1,5} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{сек.}$$

Средняя длина пути молекулы между проволоками ячейки катализатора равна

$$Z = 0,166 \cdot \frac{1 - 0,009 \sqrt{1024}}{100 \sqrt{1024}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ м,}$$

где 0,009 — диаметр пилы проволоки, см;

1024 — число ячеек в 1 см<sup>2</sup> площади сетки.

Тогда

$$g = \frac{1,54 \cdot 10^{-4}}{0,082 (273 + 773) \cdot 3,7 \cdot 10^{-5}} = 4,85 \cdot 10^{-2} \text{ кгмол/м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм NH}_3,$$

или  $\frac{4,85 \cdot 10^{-2} \cdot 17 \cdot 0,119 \cdot 3600 \cdot 24}{1,81 \cdot 3 \cdot 1,81} = 839 \text{ кг NH}_3$  в сутки на 1 м<sup>2</sup> активной поверхности.

Исходя из массообмена, напряженность катализатора можно рассчитать из уравнения

$$g = \frac{1,027 \cdot 0,9 \lambda Re^{0,33}}{PC_p d} \text{ кгмол/м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм NH}_3,$$

где  $\lambda$  — средняя теплопроводность газа, ккал/м · сек · град.;

$Re$  — критерий Рейнольдса;

$P$  — общее давление газа, ата;

$C_p$  — теплоемкость газа, ккал/кгмол · град.;

$d$  — диаметр проволоки каталитической сетки, м.

Критерий Рейнольдса будет

$$Re = \frac{D_p G}{\mu},$$

где

$D_p$  — диаметр одного элемента катализатора,

$$D_p = D \sqrt{1,5} = 0,09 \sqrt{1,5} = 11 \cdot 10^{-5} \text{ м;}$$

$G$  — количество аммиачно-воздушной смеси (при 11,6% NH<sub>3</sub>), проходящей через 1 м<sup>2</sup> площади сетки за 1 час, кг/м<sup>2</sup> · час;

$\mu$  — коэффициент динамической вязкости, кг/м · час.

$$Re = \frac{551,7 \cdot 11 \cdot 10^{-5}}{0,0634} = 0,956,$$

тогда

$$g = \frac{1,027 \cdot 0,9 \cdot 1,65 \cdot 10^{-5} \cdot 0,956^{0,33}}{7,68 \cdot 9 \cdot 10^{-5}} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ кгмол/м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм NH}_3$$

или  $\frac{2,16 \cdot 10^{-2} \cdot 0,119 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 17}{1,81 \cdot 3 \cdot 1,81} = 374 \text{ кг NH}_3$  в сутки на 1 м<sup>2</sup> активной поверхности.

Принятая напряженность 600 кг NH<sub>3</sub>/м<sup>2</sup> в сутки,

$$\text{или } \frac{600 \cdot 1,81 \cdot 3 \cdot 1,81}{0,116 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 17} = 3,45 \cdot 10^{-2} \text{ кгмол/м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм NH}_3$$

является средним значением между рассчитанными величинами.

Рассчитаем диаметр сеток контактного аппарата, необходимый для обеспечения принятой производительности.

Активная поверхность трех контактных сеток составляет  $\frac{10\,000}{600} = 16,7 \text{ м}^2$ , одной сетки —  $5,56 \text{ м}^2$ , где 10 000 — производительность одного аппарата, кг в сутки.

Площадь одной сетки

$$F = \frac{5,56}{1,81} = 3,07 \text{ м}^2,$$

где 1,81 — активная поверхность 1  $\text{м}^2$  площади сетки с толщиной нити 0,009 см и числом плетений 1024 на 1  $\text{см}^2$ .

Рабочий диаметр сеток равен

$$d = \sqrt{\frac{4}{3,14} 3,07} = 1,98 \text{ м}.$$

Приход тепла с поступающими газами при 25°

$$Q_1 = mC_p t;$$

$$mC_p = 24,5 \cdot 8,645 + 50,2 \cdot 6,982 + 136,5 \cdot 6,79 + 5,54 \cdot 7,798 = 1531,7 \text{ кал/град.};$$

$$Q_1 = 1531,7 \cdot 25 = 38\,300 \text{ ккал}.$$

Приход тепла вследствие окисления аммиака

$$Q_2 = q_1 + q_2 = \frac{216\,700}{4} 23,76 + \frac{303\,100}{2} 0,37 = 1\,343\,272 \text{ ккал}.$$

Общий приход тепла будет равен

$$Q_{\text{прих.}} = Q_1 + Q_2 = 1\,381\,572 \text{ ккал/час}.$$

Потери тепла через стенки аппарата в окружающую среду обычно составляют 3—4% от прихода тепла.

$$Q_1 + Q_2 - Q_3 + 0,04Q_{\text{прих.}}$$

или

$$Q_3 = mC_p' t_{\text{ух.}} = Q_{\text{прих.}} (1 - 0,04);$$

$$mC_p' = 23,76 \cdot 7,58 + 19,94 \cdot 7,719 + 136,87 \cdot 7,349 + 42,29 \times 8,926 = 1717 \text{ кал/град.};$$

$$t_{\text{ух.}} = \frac{0,96 \cdot 1\,381\,572}{1717} = 773^\circ.$$

Нитрозные газы из четырех контактных аппаратов поступают в котел-утилизатор при температуре 773°, где охлаждаются до 250°. Одновременно с охлаждением газов происходит окисление окиси азота в двуокись. Практически степень окисления достигает 15%. При этом образуется двуокиси азота

$$4 \cdot 0,15 \cdot 23,76 = 14,2 \text{ кгмол};$$

остается окиси азота

$$4 \cdot 23,76 - 14,2 = 80,84 \text{ кгмол};$$

На окисление расходуется кислорода

$$0,5 \cdot 14,2 = 7,1 \text{ кгмол};$$

и остается в газе

$$4 \cdot 19,94 - 7,1 = 72,66 \text{ кгмол}.$$

Состав газа после котла-утилизатора:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO               | 80,84  | 9,15      |
| NO <sub>2</sub>  | 14,2   | 1,61      |
| O <sub>2</sub>   | 72,66  | 8,22      |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 61,88     |
| H <sub>2</sub> O | 169,16 | 19,14     |
|                  | 884,34 | 100,0     |

Тепло, приносимое нитрозными газами при 770°, составляет

$$Q_1 = mC_p' t = 4 \cdot 1717 \cdot 770 = 5\,280\,000 \text{ ккал}.$$

Тепло, уносимое газами при температуре 250°, составляет

$$Q_2 = 7557 \cdot 250 = 1\,890\,000 \text{ ккал}.$$

Разница  $Q_1 - Q_2 = 5\,280\,000 - 1\,890\,000 = 3\,390\,000 \text{ ккал}$  идет на производство пара.

Кроме этого тепла, выделяется тепло окисления окиси азота:

$$Q = 14,2 \frac{26\,920}{2} = 191\,132 \text{ ккал},$$

где 26 920 — тепловой эффект реакции (130).

Всего на образование пара расходуется тепла с учетом 5% потерь:

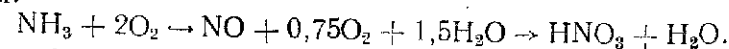
$$Q = 0,95 (3\,390\,000 + 191\,132) = 3\,401\,000 \text{ ккал}.$$

За счет этого тепла получается пара (давление 10 атм, температура 179°, теплосодержание 663 ккал/кг):  $\frac{3\,401\,000}{663} = 5130 \text{ кг}.$

#### РАСЧЕТ СКОРОСТНОГО ХОЛОДИЛЬНИКА КОНДЕНСАТОРА

Нитрозные газы, полученные в контактном аппарате и охлажденные в котле-утилизаторе, дополнительно охлаждаются в скоростном холодильнике. Здесь происходит окисление окиси азота, конденсация паров воды и образование раствора азотной кислоты.

Для того, чтобы нитрозные газы можно было использовать в производстве концентрированной азотной кислоты прямым синтезом, необходимо сконденсировать всю воду, поступающую с воздухом, и 2/3 реакционной воды соответственно реакциям:



Должно быть сконденсировано

$$4 \cdot 5,54 + 2/3 (169,16 - 4 \cdot 5,54) = 120,16 \text{ кгмол.}$$

В нитрозных газах останется воды

$$169,16 - 120,16 = 49,0 \text{ кгмол.}$$

Парциальное давление водяных паров в газе будет равно

$$\frac{49,0}{49,0 + (884,34 - 169,16)} = \frac{x}{760}; x = 48,65 \text{ мм рт.ст.}$$

Этой упругости паров воды соответствует температура 37,6°.

Средняя температура газа в холодильнике

$$t_{\text{ср.}} = \frac{250 - 37,6}{2,3 \lg \frac{250}{37,6}} = 112,3^\circ.$$

Степень окисления окиси азота определяется по времени  $\tau$ , рассчитанному по уравнению В. И. Атрощенко и А. Р. Ястребенского

$$C = 8,9\tau + 0,4, \quad (132)$$

где  $C$  — концентрация кислоты в конденсате холодильника, принимаемая нами равной 3%.

$$\tau = \frac{C - 0,4}{8,9} = \frac{3,0 - 0,4}{8,9} = 0,292 \text{ сек.}$$

Определяем степень окисления окиси азота по уравнению

$$K_p \tau P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[ \frac{(b-a)a}{(1-a)a} + \ln \frac{1-a}{1-\frac{a}{b}} \right]. \quad (133)$$

Константа скорости реакции окисления  $K_p$  при 112,3° равна 17,6;  $2a = 0,0915$ ;  $b = 0,0822$ . (см. стр. 153)

$$17,6 \cdot 0,292 \cdot 1 = \frac{1}{(0,0822 - 0,04575)^2} \left[ \frac{(0,0822 - 0,04575)a}{(1-a)0,04575} + 2,3 \lg \frac{1-a}{1-\frac{0,04575}{0,0822}a} \right],$$

откуда

$$a = 0,0212 \text{ или } 2,12\%.$$

В результате окисления образовалось  $\text{NO}_2$

$$80,84 \cdot 0,0212 = 1,71 \text{ кгмол.}$$

Всего  $\text{NO}_2$  в газе

$$14,20 + 1,71 = 15,91 \text{ кгмол.}$$

Осталось в газе  $\text{NO}$

$$80,84 - 1,71 = 79,13 \text{ кгмол.}$$

Убыло кислорода

$$0,5 \cdot 1,71 = 0,85 \text{ кгмол.}$$

Осталось кислорода

$$72,66 - 0,85 = 71,81 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после окисления:

| Компоненты       | кгмол  |
|------------------|--------|
| NO               | 79,13  |
| NO <sub>2</sub>  | 15,91  |
| O <sub>2</sub>   | 71,81  |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 |
| H <sub>2</sub> O | 169,16 |
|                  | 883,49 |

Количество моногидрата  $\text{HNO}_3$ , которое должно быть растворено в конденсирующейся воде, чтобы образовалась 3-процентная кислота, определяем по формуле

$$\frac{x100}{x+m-\frac{x}{7}} = 3,$$

где  $x$  — количество моногидрата, кг;

$m$  — количество воды, конденсирующейся в холодильнике, равное 120,16 кгмол/час или 2162,88 кг/час;

$\frac{x}{7}$  — количество воды, идущей на образование моногидрата.

Подставляя в уравнение соответствующие значения, находим

$$x = 66,56 \text{ кг, или } 1,06 \text{ кгмол.}$$

На образование 1,06 моля кислоты по реакции (131) расходуется  $1,5 \cdot 1,06 = 1,59$  моля двуокиси азота.

В газе остается двуокиси азота

$$15,91 - 1,59 = 14,32 \text{ кгмол.}$$

Регенерируется окиси азота

$$0,5 \cdot 1,06 = 0,53 \text{ кгмол.}$$

Всего  $\text{NO}$  в газе

$$79,13 + 0,53 = 79,66 \text{ кгмол.}$$

На образование моногидрата необходимо воды

$$0,5 \cdot 1,06 = 0,53 \text{ кгмол.}$$

Количество воды в конденсате

$$120,16 - 0,53 = 119,63 \text{ кгмол.}$$

Состав газа на выходе из холодильника:

| Компоненты       | кгмол  | %объемн. |
|------------------|--------|----------|
| NO               | 79,66  | 10,43    |
| NO <sub>2</sub>  | 14,32  | 1,88     |
| O <sub>2</sub>   | 71,81  | 9,41     |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 71,86    |
| H <sub>2</sub> O | 49,0   | 6,42     |
|                  | 762,27 | 100,0    |

Состав конденсата скоростного холодильника:

|                              |             |               |
|------------------------------|-------------|---------------|
| HNO <sub>3</sub> моногидрата | 1,06 моля   | 66,56 кг/час  |
| H <sub>2</sub> O             | 119,63 »    | 2153,34 »     |
|                              | 120,69 моля | 2219,9 кг/час |

Концентрация конденсата  $\frac{66,56}{2219,9} \cdot 100 = 3\%$ .

### Расчет холодильника-конденсатора

Из скоростного холодильника нитрозные газы поступают в холодильник-конденсатор, где охлаждаются до 30°.

Оба холодильника соединяются трубопроводом диаметром 720 мм, длиной около 8 м. По расчету, в этом трубопроводе окись азота окисляется в двуокись на 9,1%, и температура газа на входе во второй холодильник повышается до 58,5°.

Состав газа после окисления в трубопроводе:

| Компоненты       | кгмол  | %объемн. |
|------------------|--------|----------|
| NO               | 71,52  | 9,44     |
| NO <sub>2</sub>  | 22,46  | 2,96     |
| O <sub>2</sub>   | 67,74  | 8,89     |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 72,25    |
| H <sub>2</sub> O | 49,00  | 6,46     |
|                  | 758,2  | 100,0    |

Нитрозный газ поступает в холодильник-конденсатор с температурой 58,5° и охлаждается до 30°. Время пребывания газа в нем прием равным 2 сек. Константа скорости окисления Кр при средней температуре в холодильнике 44,25° будет равна 36,34.

Состав газа после окисления:

| Компоненты       | кгмол  |
|------------------|--------|
| NO               | 55,43  |
| NO <sub>2</sub>  | 38,55  |
| O <sub>2</sub>   | 59,7   |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 |
| H <sub>2</sub> O | 49,0   |
|                  | 750,16 |

В холодильнике образуется азотная кислота с концентрацией 25%. Упругость паров воды над такой кислотой равна 25,7 мм рт. ст.

На выходе из холодильника газ содержит  $x$  паров воды:

$$\frac{x}{x + (750,16 - 49)} = \frac{25,7}{760}; x = 24,55 \text{ кгмол.}$$

Конденсируется паров воды  $49,0 - 24,55 = 24,45$  кгмол, или 440,1 кг. В этом количестве воды будет растворено  $y$  моногидрата HNO<sub>3</sub> с образованием 25% азотной кислоты:

$$\frac{y}{y + 440,1 - \frac{y}{7}} \cdot 100 = 25;$$

$$y = 140 \text{ кг или } 2,22 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после поглощения:

| Компоненты       | кгмол  | %объемн. |
|------------------|--------|----------|
| NO               | 56,54  | 7,81     |
| NO <sub>2</sub>  | 35,22  | 4,87     |
| O <sub>2</sub>   | 59,7   | 8,25     |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 75,68    |
| H <sub>2</sub> O | 24,55  | 3,39     |
|                  | 723,49 | 100,0    |

Состав конденсата:

|                               |           |           |
|-------------------------------|-----------|-----------|
| Моногидрат — HNO <sub>3</sub> | 2,22 мол  | 140,0 кг  |
| Вода                          | 23,34 »   | 420,12 »  |
|                               | 25,56 мол | 560,12 кг |

В холодильнике-конденсаторе протекает полимеризация двуокиси азота. Степень полимеризации рассчитываем по формуле

$$K = \frac{4\alpha(1-\alpha)^2 P}{(1-\alpha-\alpha^2)\alpha}, \quad (134)$$

где  $K$  — константа равновесия реакции полимеризации при 30°, равная 0,22;

$\alpha$  — степень полимеризации;

$2\alpha$  — начальная концентрация NO<sub>2</sub>, равная 0,0487 (доли моля);

$$0,22 = \frac{4 \cdot 0,02435 (1-\alpha)^2 P}{(1-0,02435\alpha)\alpha};$$

$$\alpha = 0,253.$$

Полимеризовалось NO<sub>2</sub>

$$35,22 \cdot 0,253 = 8,91 \text{ кгмол.}$$

Образовалось N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

$$0,5 \cdot 8,91 = 4,46 \text{ кгмол.}$$

Осталось NO<sub>2</sub>

$$35,22 - 8,91 = 26,31 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после полимеризации двуокиси азота:

| Компоненты                    | кгмол  | % объемн. |
|-------------------------------|--------|-----------|
| NO                            | 56,54  | 7,86      |
| NO <sub>2</sub>               | 26,31  | 3,66      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 4,46   | 0,62      |
| O <sub>2</sub>                | 59,70  | 8,31      |
| N <sub>2</sub>                | 547,48 | 76,14     |
| H <sub>2</sub> O              | 24,55  | 3,41      |
|                               | 719,04 | 100,0     |

#### Тепловой баланс холодильника-конденсатора

##### Приход тепла

С реакцией окисления окиси азота

$$Q_1 = 16,09 \cdot 13460 = 216\,300 \text{ ккал};$$

От образования кислоты

$$Q_2 = 2,22 \cdot 8825 = 19\,600 \text{ ккал};$$

От конденсации воды

$$Q_3 = (639 - 30) 24,45 \cdot 18 = 268\,000 \text{ ккал};$$

От растворения моногидрата до 25% концентрации

$$Q_4 = 2,22 \cdot 7440 = 16\,500 \text{ ккал};$$

От полимеризации двуокиси азота

$$Q_5 = 4,46 \cdot 13\,600 = 60\,500 \text{ ккал}.$$

Тепло, вносимое нитрозными газами при 58,5°,

$$Q_6 = c_{рт} G t = 6,9 \cdot 758,20 \cdot 58,5 = 306\,300 \text{ ккал}.$$

Общий приход тепла в газовый холодильник

$$Q_{\text{прих}} = 887\,200 \text{ ккал}.$$

##### Расход тепла

Тепло, уносимое газом при температуре 30°.

$$Q_1 = [56,54 \cdot 6,90 + 26,31 \cdot 8,05 + 4,46 \cdot 14,85 + 59,7 \cdot 6,088 + 547,48 \cdot 6,794 + 24,55 \cdot 7,805] 30 = 150\,000 \text{ ккал}.$$

Тепло, выводимое с конденсатом при 30°.

$$Q_2 = 0,78 \cdot 560,12 \cdot 30 = 13\,110 \text{ ккал},$$

где 0,78 — теплоемкость 25% азотной кислоты, ккал/кг.град.

Всего расход тепла составляет

$$Q_{\text{расх.}} = 150\,000 + 13\,110 = 163\,110 \text{ ккал}.$$

Таким образом, в холодильнике необходимо отнять тепла 887 200 — 163 110 = 724 090 ккал, для чего требуется воды

$$W = \frac{Q}{1000M} = \frac{724\,090}{1000(40 - 20)} = 36,2 \text{ м}^3/\text{час}.$$

#### РАСЧЕТ АБСОРБЦИИ ОКИСЛОВ АЗОТА

Четыре агрегата конверсии аммиака (16 контактных аппаратов) вырабатывают кислоты при 80-процентной абсорбции  $16 \cdot 10 \cdot 0,97 \cdot 0,80 \frac{63}{17} = 460 \text{ т}$  в сутки или  $\frac{460\,000}{24 \cdot 60} = 305 \text{ кгмол/час}.$

Удельный реакционный объем при степени абсорбции 80% равен 12,0 м<sup>3</sup> на 1 т 50-процентной азотной кислоты в сутки. При обогащении воздуха кислородом реакционный объем уменьшается на 15—20%. Принимаем, что при работе на трех башнях кислотной абсорбции удельный объем равен 85% от требуемого, т. е. на 1 т HNO<sub>3</sub> в сутки необходимо

$$12,0 \cdot 0,85 = 10,46 \text{ м}^3.$$

Общий реакционный объем при производительности 460 т в сутки составляет

$$10,46 \cdot 460 = 4811,7 \text{ м}^3,$$

отсюда определяем объем одной башни:

$$\frac{4811,7}{3} = 1604 \text{ м}^3.$$

Принимая диаметр башни 9 м, находим высоту ее по формуле

$$1604 = \frac{\pi}{4} D^2 H; H = 25,2 \text{ м}.$$

Объем насадки при заполнении башни на 75% составляет

$$1604 \cdot 0,75 = 1200,0 \text{ м}^3.$$

Объем, не занятый насадкой, равен

$$1604 - 1200 = 404 \text{ м}^3.$$

Основная часть насадки состоит из правильно уложенных колец 120 × 120 × 12, затем из колец 100 × 100 × 10 слоем высотой 1 м, затем навалом уложенных колец 80 × 80 × 8 на высоту 0,5 м и сверху уложенных навалом колец 50 × 50 × 5 также высотой 0,5 м.

Объем, занимаемый насадкой, 1200,0 м<sup>3</sup>, свободный объем насадки — 994,5 м<sup>3</sup>, общий свободный объем одной башни составляет

$$404 + 994,5 = 1400,0 \text{ м}^3.$$

Состав газа, поступающего на абсорбцию:

| Компоненты                    | кгмол   | % объемн. |
|-------------------------------|---------|-----------|
| NO                            | 226,16  | 7,86      |
| NO <sub>2</sub>               | 105,24  | 3,66      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 17,84   | 0,62      |
| O <sub>2</sub>                | 238,80  | 8,31      |
| N <sub>2</sub>                | 2189,92 | 76,14     |
| H <sub>2</sub> O              | 98,20   | 3,41      |
|                               | 2876,16 | 100,0     |

Секундное количество газа, поступающего в первую башню, равно

$$V_{\text{сек}} = \frac{2876,16}{3600} \cdot 22,4 \frac{273 + 30}{273} = 19,85 \text{ м}^3/\text{сек}.$$

Время пребывания газа в башне

$$\tau = \frac{V_{\text{св.об.}}}{V_{\text{сек}}} = \frac{1400,0}{19,85} = 71,0 \text{ сек}.$$

Степень окисления NO определим из уравнения

$$42,8 \cdot 71,0 = \frac{1}{(0,0831 - 0,0393)^2} \left[ \frac{(0,0831 - 0,0393) \alpha}{(1 - \alpha) 0,0393} + 2,3 \lg \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{0,0393}{0,0831} \alpha} \right]$$

$\alpha = 0,87$  или 87%.

Состав газа после окисления:

| Компоненты                                           | кгмол   | % объемн. |
|------------------------------------------------------|---------|-----------|
| NO $(1 - 0,87) 226,16$                               | 29,4    | 1,06      |
| NO <sub>2</sub> $105,24 + 0,87 \cdot 226,16$         | 302,0   | 10,89     |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                        | 17,84   | 0,64      |
| O <sub>2</sub> $238,8 - 0,5 \cdot 0,87 \cdot 226,16$ | 140,42  | 5,06      |
| N <sub>2</sub>                                       | 2189,92 | 78,81     |
| H <sub>2</sub> O                                     | 98,2    | 3,54      |
|                                                      | 2777,78 | 100,0     |

Парциальное давление двуокиси азота  $x$  при равновесии определяем по следующему уравнению (вывод его приведен в главе X):

$$3K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 3a + b + 2c \quad (135)$$

Значение  $K_1$  для 50-процентной кислоты при 30° равно 199,5.  $K_2$  определяем из уравнения

$$\lg K_2 = \lg \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2866}{273 + 30} + \lg(273 + 30) + 6,251; \quad (136)$$

$$K_2 = 0,192; a = 0,0106; b = 0,1089; c = 0,0064;$$

$$3 \cdot 199,5 x^3 + \frac{2}{0,192} x^2 + x = 3 \cdot 0,0106 + 0,1089 + 2 \cdot 0,0064,$$

откуда парциальное давление NO<sub>2</sub>  $x = 0,0505 \text{ атм}$ .

Парциальное давление N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при равновесии

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{x^2}{K_2} = \frac{0,0505^2}{0,192} = 0,0133 \text{ атм}.$$

Степень поглощения окислов азота

$$\beta = \frac{(b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K_2}\right)}{b + 2c};$$

$$\beta = \frac{(0,1089 + 2 \cdot 0,0064) - (0,0505 + 2 \cdot 0,0133)}{0,1089 + 2 \cdot 0,0064} = 0,367.$$

Степень превращения окислов азота в кислоту

$$\gamma = \frac{2}{3} \cdot \beta = \frac{2}{3} \cdot 0,367 = 0,244.$$

Поглощается NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  $(302,0 + 2 \cdot 17,84) \cdot 0,367 = 123,90 \text{ кгмол}$ ; остается NO<sub>2</sub>:  $337,68 - 123,90 = 213,78 \text{ кгмол}$ ; регенерируется NO:  $1/3 \cdot 123,90 = 41,3 \text{ кгмол}$ ; всего имеется NO:  $29,40 + 41,3 = 70,70 \text{ кгмол}$ .

Образуется кислоты по реакции (131)

$$\frac{2}{3} \cdot 123,90 = 82,6 \text{ кгмол}.$$

Для образования кислоты требуется воды

$$0,5 \cdot 82,6 = 41,3 \text{ кгмол}.$$

Степень полимеризации двуокиси азота, рассчитанная по парциальным давлениям, равна

$$\alpha = \frac{2 \cdot 0,0133}{0,0505 + 2 \cdot 0,0133} = 0,345.$$

При полимеризации образуется N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

$$\frac{213,78}{2} \cdot 0,345 = 36,8 \text{ кгмол}.$$

Остается двуокиси азота

$$213,78 (1 - 0,345) = 140,18 \text{ кгмол}.$$

Состав газа после поглощения:

| Компоненты                    | кгмол   |
|-------------------------------|---------|
| NO                            | 70,7    |
| NO <sub>2</sub>               | 140,18  |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 36,8    |
| O <sub>2</sub>                | 140,42  |
| N <sub>2</sub>                | 2189,92 |
| H <sub>2</sub> O              | 98,2    |
|                               | 2676,22 |

Количество сухого газа

$$2676,22 - 98,20 = 2578,02 \text{ кгмол}.$$

На выходе из башни количество паров воды  $x$  рассчитывается по формуле:

$$\frac{x}{x + 2578,02} = \frac{14,4}{760}, x = 49,8 \text{ кгмол},$$

где 14,4 мм рт. ст. — упругость паров воды над 50% HNO<sub>3</sub>.

Конденсируется паров воды

$$98,2 - 49,8 = 48,4 \text{ кгмол.}$$

Часовая производительность системы составляет

$$\frac{460}{24} = 19,2 \text{ т/час или } 305 \text{ кгмол.}$$

Это количество кислоты выдается в виде 50-процентного раствора. На образование раствора и моногидрата  $\text{HNO}_3$  требуется воды по формуле

$$\frac{y}{y + m - \frac{y}{7}} 100 = 50,$$

где  $y$  — количество кислоты, кг;

$m$  — количество воды, кг;

$\frac{y}{7}$  — количество воды, необходимой для образования  $y$  кг кислоты (моногидрата);

$$\frac{y}{7} = y \frac{18}{2 \cdot 63}.$$

В нашем случае  $y = 19\,200$  кг.

Отсюда

$$\frac{19\,200 \cdot 100}{19\,200 + m - \frac{19\,200}{7}} = 50;$$

решая это равенство относительно  $m$ , получаем

$$m = 21\,975 \text{ кг/час, или } 1221 \text{ кгмол.}$$

В первой башне образуется 82,6 моля кислоты, тогда в последующих башнях должно образоваться

$$305 - 82,6 = 222,4 \text{ моля, или } 14\,011,2 \text{ кг.}$$

В первую башню поступает воды

$$1221 + 41,3 - 48,4 = 1213,9 \text{ моля, или } 21\,850,2 \text{ кг,}$$

где 1221 — количество воды на разбавление кислоты до 50-процентной концентрации, кгмол;

41,3 — количество воды на образование моногидрата  $\text{HNO}_3$  в кгмол;

48,4 — количество воды, сконденсировавшейся из газа, кгмол.

Всего раствора поступает в первую башню:

$$\begin{array}{r} \text{моногидрата } \text{HNO}_3 \quad 14\,011,2 \text{ кг/час} \\ \text{воды} \quad 21\,850,2 \text{ » »} \\ \hline 35\,861,4 \text{ кг/час} \end{array}$$

Концентрация кислоты, перетекающей из второй башни в первую, составляет

$$\frac{14\,011,2}{35\,861,4} 100 = 39,1\%.$$

Состав газа, поступающего во вторую башню:

| Компоненты                    | кгмол   | % объемн. |
|-------------------------------|---------|-----------|
| NO                            | 70,7    | 2,69      |
| NO <sub>2</sub>               | 140,18  | 5,4       |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 36,8    | 1,4       |
| O <sub>2</sub>                | 140,42  | 5,35      |
| N <sub>2</sub>                | 2189,92 | 83,26     |
| H <sub>2</sub> O              | 49,8    | 1,9       |
|                               | 2627,82 | 100,0     |

Расчеты второй и третьей абсорбционных башен производятся так же, как и первой. Полученные данные сведены в таблицу 31.

Таблица 31

|                                                  | Вторая башня | Третья башня |
|--------------------------------------------------|--------------|--------------|
| Время пребывания газа в башне, $\tau$ сек. . .   | 77           | 81           |
| Степень окисления окиси азота, $\alpha\%$ . . .  | 68           | 69,7         |
| Образование моногидрата кислоты, кгмол/час . . . | 127,78       | 77,94        |
| Концентрация кислоты в последующей башне . . .   | 20,4         | 0%           |

Состав газа после третьей башни:

| Компоненты                    | кгмол   | % объемн. |
|-------------------------------|---------|-----------|
| NO                            | 65,18   | 2,68      |
| NO <sub>2</sub>               | 12,87   | 0,53      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0,35    | 0,014     |
| O <sub>2</sub>                | 86,23   | 3,54      |
| N <sub>2</sub>                | 2189,92 | 89,736    |
| H <sub>2</sub> O              | 85,3    | 3,5       |
|                               | 2439,85 | 100,0     |

После кислотной абсорбции нитрозные газы поступают на поглощение растворами соды. Поглощение наиболее эффективно при эквимолярном отношении  $\text{NO} : \text{NO}_2 = 1$ . Поэтому перед щелочной абсорбцией необходима окислительная башня.

В газе после окислительной башни содержится окислов азота  $65,18 + 12,87 + 2 \cdot 0,35 = 78,75$  моля, в том числе 39,38 мол. NO и столько же NO<sub>2</sub>.

Окисление окиси азота составит

$$65,18 (1 - \alpha) = 39,38; \alpha = 0,396.$$

Время пребывания газа в окислительной башне  $\tau$  при 30° по уравнению (94) составляет 31,5 сек.

Состав газа после окисления:

| Компоненты                                 | кгмол   | % объемн. |
|--------------------------------------------|---------|-----------|
| NO (1 - 0,396) 65,18                       | 39,37   | 1,62      |
| NO <sub>2</sub> 12,87 + 0,396 · 65,18      | 38,68   | 1,59      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>              | 0,35    | 0,014     |
| O <sub>2</sub> 86,23 - 0,5 · 0,396 · 65,18 | 73,32   | 3,02      |
| N <sub>2</sub>                             | 2189,92 | 90,256    |
| H <sub>2</sub> O                           | 85,30   | 3,52      |
|                                            | 2426,94 | 100,0     |

Средняя объемная скорость газа в окислительной башне

$$V_{\text{сек}} = \frac{2439,85 + 2426,94}{2} \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + 30}{273} = 16,8 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Объем окислительной башни

$$V = V_{\text{сек}} \tau = 16,8 \cdot 31,5 = 528,5 \text{ м}^3.$$

При диаметре башни 6 м высота ее равна 18,7 м.

Тепловой баланс первой абсорбционной башни

Тепло окисления окиси азота

$$Q_1 = 196,76 \cdot \frac{26920}{2} = 196,76 \cdot 13460 = 2648389 \text{ ккал.}$$

Тепло образования азотной кислоты

$$Q_2 = 82,6 \cdot \frac{17590}{2} = 82,6 \cdot 8795 = 726467 \text{ ккал.}$$

Тепло растворения до образования 50-процентной кислоты

$$Q_3 = 82,6 \cdot 6100 = 503860 \text{ ккал.}$$

Тепло полимеризации

$$Q_4 = 36,8 \cdot 13600 = 50048 \text{ ккал.}$$

Общий приход тепла в первой башне

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 3928764 \text{ ккал.}$$

Для отвода выделяющегося тепла требуется воды

$$W = \frac{Q}{1000 \cdot 5} = \frac{3928764}{1000 \cdot 5} = 785,75 \text{ м}^3/\text{час},$$

где 5 — разность температур выходящей и входящей воды.

Аналогичным образом рассчитывается тепловой баланс остальных башен.

Расход воды на охлаждение во второй башне составляет 547,0 м<sup>3</sup>/час и в третьей — 416,5 м<sup>3</sup>/час.

Расчет щелочной абсорбции окислов азота

Из контактного отделения на абсорбцию поступает окислов азота

$$23,76 \cdot 16 = 380,16 \text{ моля.}$$

На образование нитрита при 19,0% абсорбции расходуется окислов азота

$$0,19 \cdot 380,16 = 72,23 \text{ кгмол.}$$

Поступает же окислов азота на щелочную абсорбцию

$$39,37 + 38,68 + 2 \cdot 0,35 = 78,75 \text{ кгмол.}$$

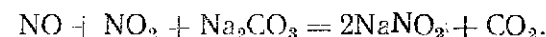
Непоглощенных окислов азота остается

$$78,75 - 72,23 = 6,52 \text{ кгмол.}$$

Степень щелочного поглощения составляет

$$\frac{72,23 \cdot 100}{78,75} = 91,7\%.$$

При поглощении эквимольной смеси окиси и двуокиси азота в растворе получим нитрит натрия по реакции



Для поглощения 72,23 кгмол/час окислов азота требуется соды

$$0,5 \cdot 72,23 = 36,115 \text{ кгмол, или } 3828,19 \text{ кг.}$$

Обычно на орошение подают 18—20-процентный раствор, а недостающее количество соды добавляют затем в твердом виде в раствор нитрита.

В готовом продукте содержится 450 г/л нитрита натрия и 10 г/л соды. Вес 1 л раствора равен 1,25 · 1000 = 1250 г. Воды в растворе 1250 - (450 + 10) = 790 г/л, где 1,25 — удельный вес 35-процентного раствора соды, г/см<sup>3</sup>.

Щелоков получается

$$\frac{72,23 \cdot 69}{450} = 11,075 \text{ м}^3.$$

С раствором выводится соды

$$10 \cdot 11,075 = 110,75 \text{ кг.}$$

Всего необходимо соды

$$3828,19 + 110,75 = 3938,94 \text{ кг.}$$

Для образования раствора требуется воды

$$790 \cdot 11,075 = 8749,25 \text{ кг.}$$

При абсорбции выделяется углекислого газа

$$72,23 \cdot 0,5 = 36,115 \text{ кгмол или } 808,98 \text{ м}^3.$$

Время пребывания газа в щелочном абсорбере определяется по уравнению скорости поглощения окислов азота:

$$2,3 \lg(1 - y) = -kq\tau. \quad (137)$$

где  $y$  — степень поглощения;

$k$  — коэффициент поглощения, кгмол/м<sup>2</sup> · сек;

$q$  — поверхность 1 м<sup>3</sup> насадки, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;

$\tau$  — время поглощения, сек.

При насадке из колец Рашига размером  $50 \times 50 \times 5$  мм удельная поверхность составляет  $110 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .

Коэффициент поглощения для газа, содержащего 3,2% окислов азота, при  $30^\circ$  и для 18—20-процентного раствора соды равен 0,000 265.

Тогда

$$2,3 \lg(1 - 0,917) = -0,000\,265 \cdot 110\tau; \tau = 85,1 \text{ сек.}$$

Определяем объем газа в секунду

$$V_{\text{сек}} = \frac{2426,94 + 2390,825}{2} \cdot \frac{22,4(273 + 30)}{273 \cdot 3600} = 16,64 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Свободный объем двух башен составляет

$$V_{\text{св.}} = \tau V_{\text{сек}} = 85,1 \cdot 16,64 = 1416,0 \text{ м}^3, \text{ а одной башни — } 708 \text{ м}^3.$$

Обычно насадкой занято 80% объема башен, поэтому общий объем двух башен равен

$$\frac{1416}{0,8} = 1770 \text{ м}^3, \text{ или одной — } 885 \text{ м}^3.$$

Если диаметр башни  $d = 8$  м, высота ее равна

$$H = \frac{V}{\frac{\pi}{4} d^2} = \frac{885}{0,785 \cdot 8^2} \approx 17 \text{ м.}$$

Секундный объем газа, поступающего в первую башню:

$$V_{\text{сек}} = \frac{2426,94 \cdot 22,4(273 + 30)}{3600 \cdot 273} = 16,78 \text{ м}^3/\text{сек.};$$

$$\tau = \frac{708}{16,78} = 42,2 \text{ сек.}$$

Степень поглощения определяется по уравнению (137):

$$2,3 \lg(1 - y) = -0,000\,265 \cdot 110 \cdot 42,2, \\ y = 0,708.$$

Окислов азота с образованием нитрита натрия поглощается  $78,75 \cdot 0,708 = 55,75 \text{ кгмол}$ , остается окислов азота  $78,75 - 55,75 = 23 \text{ кгмол}$ .

Выделяется  $\text{CO}_2$

$$0,5 \cdot 55,75 = 27,87 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после поглощения в первой башне:

| Компоненты       | кгмол   | % объемн. |
|------------------|---------|-----------|
| NO               | 11,5    | 0,48      |
| NO <sub>2</sub>  | 11,5    | 0,48      |
| O <sub>2</sub>   | 73,32   | 3,05      |
| N <sub>2</sub>   | 2189,92 | 91,28     |
| H <sub>2</sub> O | 85,3    | 3,55      |
| CO <sub>2</sub>  | 27,87   | 1,16      |
|                  | 2399,41 | 100,0     |

Секундный объем газа, поступающего во вторую башню

$$V_{\text{сек}} = \frac{2399,2 \cdot 22,4(273 + 30)}{3600 \cdot 273} = 16,58 \text{ м}^3/\text{сек.};$$

$$\tau = \frac{708,00}{16,58} = 42,7 \text{ сек.}$$

Коэффициент поглощения  $k$  окислов азота 0,96-процентной концентрации равен 0,00 024.

Степень поглощения, по уравнению (137),

$$2,3 \lg(1 - y) = -0,00\,024 \cdot 110 \cdot 42,7; y = 0,684.$$

Поглощается окислов азота и образуется  $\text{NaNO}_2$ :

$$23,0 \cdot 0,684 = 15,85 \text{ кгмол.}$$

Остается окислов азота в газе

$$23,0 - 15,85 = 7,15 \text{ кгмол.}$$

Выделяется углекислоты

$$0,5 \cdot 15,85 = 7,93 \text{ кгмол.}$$

Состав газа на выходе:

| Компоненты       | кгмол   | % объемн. |
|------------------|---------|-----------|
| NO               | 3,57    | 0,149     |
| NO <sub>2</sub>  | 3,58    | 0,15      |
| O <sub>2</sub>   | 73,32   | 3,07      |
| N <sub>2</sub>   | 2189,92 | 91,56     |
| H <sub>2</sub> O | 85,3    | 3,571     |
| CO <sub>2</sub>  | 35,8    | 1,5       |
|                  | 2391,49 | 100,0     |

На поглощение подается 20-процентный раствор соды; часовой расход

|      |              |      |
|------|--------------|------|
| соды | 2187,31 кг   | 20%  |
| воды | 8749,25 »    | 80%  |
|      | 10 936,56 кг | 100% |

В циркуляционные щелока добавляется твердой соды

$$3938,94 - 2187,31 = 1751,63 \text{ кг.}$$

Во второй по ходу газа башне образуется нитрита натрия  $15,85 \text{ кгмол}$ , или  $1093,65 \text{ кг}$ ; на поглощение требуется соды  $0,5 \cdot 15,85 = 7,93 \text{ моля}$ , или  $840,58 \text{ кг}$ .

Из второй башни в первую поступает раствор, содержащий

|                                 |                                   |        |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2187,31 — 840,58 = 1346,73 кг/час | 12,0%  |
| NaNO <sub>2</sub>               | 1093,65 »                         | 9,8%   |
| H <sub>2</sub> O                | 8749,25 »                         | 78,2%  |
|                                 | 11189,63 кг/час                   | 100,0% |

Твердая сода добавляется в раствор, поступающий из второй башни. Следовательно, в первую башню поступает раствор следующего состава:

|                          |                                  |         |
|--------------------------|----------------------------------|---------|
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $1346,73 + 1751,63 = 3098,36$ кг | 23,9%   |
| $\text{NaNO}_2$          | 1093,65 »                        | 8,46%   |
| $\text{H}_2\text{O}$     | 8749,25 »                        | 67,64%  |
|                          | 12941,26 кг                      | 100,00% |

При содержании в щелоках 9,8%  $\text{NaNO}_2$  максимальная растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равна 25%.

В первой башне образуется нитрита  $55,75 \cdot 69 = 3846,75$  кг. На это количество нитрита требуется соды  $0,5 \cdot 55,75 \cdot 106 = 2954,75$  кг.

Из первой башни выходит раствор следующего состава:

|                          |                                 |        |
|--------------------------|---------------------------------|--------|
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $3098,36 - 2954,75 = 143,61$ кг | 1,04%  |
| $\text{NaNO}_2$          | $1093,65 + 3846,75 = 4940,40$ » | 35,76% |
| $\text{H}_2\text{O}$     | 8749,25 »                       | 63,20% |
|                          | 13833,26 кг                     | 100,0% |

#### ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Атрошенко, А. П. Засорин. Труды ХПИ, IV, вып. 2, 115 и 131 (1954).  
 В. И. Атрошенко, А. П. Засорин, К. Е. Романенко. Труды ХПИ, XXVI, вып. 6, 63 (1959).  
 Л. Е. Апельбаум, М. И. Темкин. «Журн. физ. химии», 22, 179 (1948).  
 Д. А. Эпштейн. Докл. АН СССР, нов. сер., 74, № 6, 1101 (1950).  
 L. Andrussov. Bull. soc. chim. France, № 1—2, 45 (1951), ibid., № 11—12, 951 (1951). Z. Elektrochem., 55, 428 (1951).  
 S. Bretsznajder. Pzsem. Chem., 11, № 1, 13—20 (1955).  
 U. Corina, Rev. Chim., 7, № 2, 74—77 (1956).  
 A. Oele. Chem. Eng. Sci., 8, № 1—2, 146 (1958).  
 В. И. Атрошенко. «Журн. хим. промышленности», 1, 26 (1938).  
 В. И. Атрошенко. «Журн. прикл. химии», 12, 167, (1939).  
 И. Н. Кузьмных, А. И. Родионов, Ю. С. Мищенко. «Химия и химическая технология». Изв. МВО СССР, т. II, 2, 287 (1959).  
 М. Е. Позин, Б. А. Колылов, Г. В. Бельченко, Л. Я. Терещенко. «Химия и химическая технология». Изв. МВО СССР, т. II, 5, 802 (1959).  
 В. Е. Горфункель и Я. И. Кильман. Труды ГИАП, т. V, 261 (1956).  
 М. Л. Варламов и Я. П. Старосельский. «Журн. прикл. химии», т. XXXII, 8, 1716 (1959).

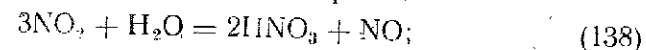
#### ГЛАВА X

### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛОВ АЗОТА В АЗОТНУЮ КИСЛОТУ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В условиях барботажного поглощения нитрозных газов существуют большие трудности в определении действительной поверхности соприкосновения газа с жидкостью. Поэтому обычные кинетические уравнения абсорбции, основанные на строгом учете поверхности раздела фаз жидкость—газ, в данном случае не применимы.

В настоящее время для расчета абсорбционных колонн барботажного типа пользуются методом, основанным на применении коэффициентов, характеризующих степень достижения равновесия в зависимости от основных физико-химических и гидродинамических условий.

Вычисление равновесного состава окислов азота над растворами азотной кислоты основано на реакциях:



$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}; \quad P_{\text{NO}} = K_1 P_{\text{NO}_2}^3 = K_1 x^3.$$



$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}; \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{K_2} = \frac{x^2}{K_2}.$$

Вводим обозначения для парциальных давлений компонентов начального газа и находим парциальные давления компонентов конечного газа.

|                        | Начальный газ | Конечный газ      |
|------------------------|---------------|-------------------|
| $\text{NO}_2$          | $b$           | $x$               |
| $\text{NO}$            | $a$           | $K_1 x^3$         |
| $\text{N}_2\text{O}_4$ |               | $\frac{x^2}{K_2}$ |

Согласно реакции (138), количество образующейся окиси азота в три раза меньше количества поглощенной двуокиси азота.

Исходя из этого и рассматривая  $N_2O_4$  как  $2NO_2$ , получаем следующее уравнение:

$$3(K_1x^3 - a) - (b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K_2}\right), \quad (140)$$

где  $3(K_1x^3 - a)$  — утроенное количество выделившейся окиси азота, а  $(b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K_2}\right)$  — количество поглотившейся двуокиси азота.

Уравнение равновесия (140) приводим к следующему виду:

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 3a + b + 2c. \quad (141)$$

Начальное парциальное давление окислов азота составляет

$$P_n = a + b + 2c. \quad (142)$$

Парциальное давление окислов азота в момент равновесия определяется по формуле

$$P_k = K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x. \quad (143)$$

Количество поглощенного газа пропорционально разности между действительным средним парциальным давлением газа и парциальным давлением газа при равновесии

$$R = P_n - P_k = K \left( \frac{P_n + P_2}{2} - P_k \right), \quad (144)$$

где  $P_n$  — начальное парциальное давление окислов азота;

$P_2$  — конечное парциальное давление окислов азота;

$K$  — коэффициент пропорциональности.

Неизвестное конечное парциальное давление окислов азота  $P_2$  находим по уравнению

$$P_n - P_k = K \left( \frac{P_n + P_2}{2} - P_k \right);$$

$$P_2 = \frac{P_n(2 - K) + 2KP_k}{2 + K}.$$

Тогда

$$R = K \left[ \frac{P_n + \frac{P_n(2 - K) + 2KP_k}{2 + K}}{2} - P_k \right],$$

или

$$R = \frac{2K}{K + 2} (P_n - P_k) = \frac{K}{1 + \frac{K}{2}} (P_n - P_k).$$

Заменяя значения

$$\frac{K}{1 + \frac{K}{2}} = C,$$

получаем

$$R = C (P_n - P_k), \quad (145)$$

где  $C$  — коэффициент, характеризующий степень достижения равновесного состояния реакции, или коэффициент полезного действия тарелки. При  $C = 1$  достигается максимально возможное уменьшение парциального давления газа при поглощении окислов азота.

Степень достижения равновесного состава газа зависит от температуры, скорости газа, концентрации кислоты и характера соприкосновения газа с жидкостью.

Коэффициент  $C$  с увеличением линейной скорости газа уменьшается обратно пропорционально квадратному корню от скорости газа:

$$C_2 \approx C_1 \frac{\sqrt{W_1}}{\sqrt{W_2}} \approx C_1 \frac{\sqrt{Q_1}}{\sqrt{Q_2}},$$

где  $W$  — линейная скорость газа;

$Q$  — нагрузка абсорбционной колонны по кислоте.

На рис. 30 приведены значения  $C$  для барботажных колонн колпачкового типа, работающих под давлением 7,02 атм. Колонны, для которых рассчитаны к. п. д. тарелок диаметром 1,7 м, имеют 37 барботеров диаметром 130 мм. Следовательно, периметр барботеров составляет 6,7 м на 1 м<sup>2</sup> сечения колонны. Расстояние между тарелками равно 0,5 м.

На рис. 31 и 32 приведены значения  $C$  по данным В. И. Конвисара для случая абсорбции газа на сетчатых тарелках с диаметром отверстий 2 мм и шагом 8 мм. Следовательно, периметр барботажки равен 112 м на 1 м<sup>2</sup> сечения колонны.

Расстояние между тарелками (до 9-ой) составляет 1,2 м и 1 м в верхней части колонны. Диаметр колонны равен 0,8 м. Процесс абсорбции протекает при средней температуре в колонне 35—37°.

На рис. 33 представлены значения к. п. д. тарелок или коэффициентов  $C$  по данным И. М. Каганского и сотрудни-

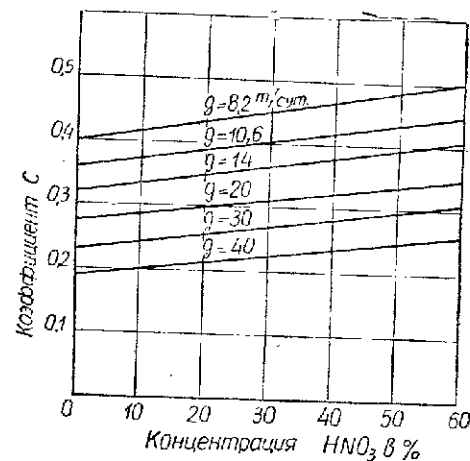


Рис. 30. Коэффициенты  $C$  в зависимости от концентрации азотной кислоты при разных нагрузках абсорбционных колонн при давлении газа 7,02 атм. Данные относятся к колонне диаметром 1,7 м.

ков, в зависимости от концентрации кислоты. Диаметр колонны равен 2,2 м, диаметр отверстий — 3 мм, свободное сечение их составляет 3,2%. Давление в колонне колеблется

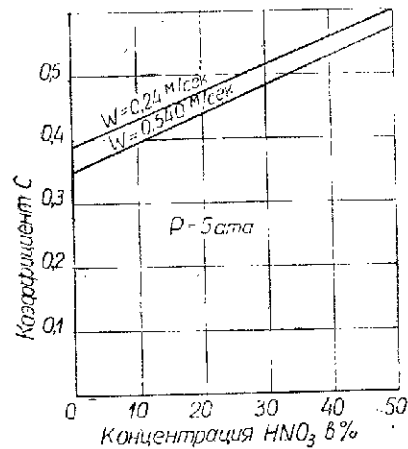


Рис. 31. Коэффициенты  $C$  в зависимости от концентрации азотной кислоты для колонны ситчатого типа. Давление 5 атм, средняя температура процесса 35–37°.

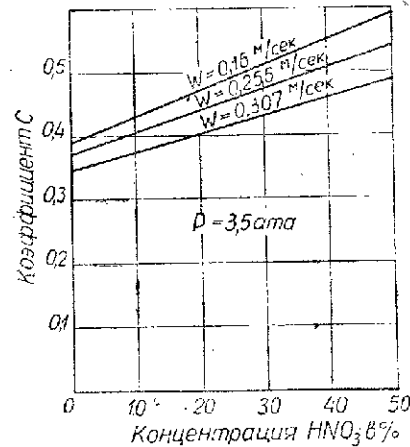


Рис. 32. Коэффициенты  $C$  в зависимости от концентрации азотной кислоты для колонны ситчатого типа. Давление 3,5 атм, средняя температура процесса 35–37°.

от 4,9 до 5,6 атм. Периметр барботажных отверстий — 42,5 м на 1 м<sup>2</sup> площади сечения колонны.

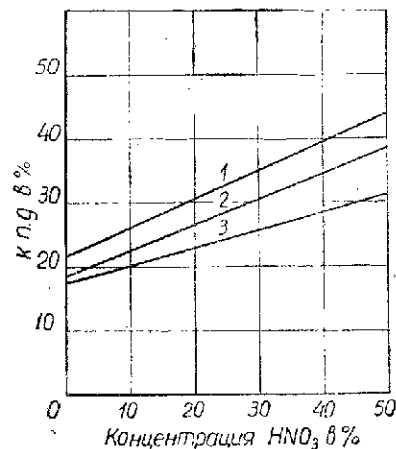


Рис. 33. К. п. д. тарелок в зависимости от концентрации азотной кислоты. Давление 4,9–5,6 атм, средняя температура процесса 44–26°, нагрузка: 1 — 12 000 м³/час, 2 — 15 000 м³/час, 3 — 18 000 м³/час.

По данным В. И. Атрошенко, Е. И. Кордыша и В. И. Конвисара, коэффициент  $C$  в зависимости от условий осуществления абсорбции можно рассчитать по эмпирическому уравнению

$$C = 0,3 + KC_{\text{HNO}_3} + 0,0041P^{1,85} + 0,067h - 0,002t - 0,43W, \quad (146)$$

где 0,3 — постоянная для колонн с ситчатыми тарелками, имеющими диаметр отверстий 2 мм и шаг между ними 8 мм, при высоте переливной трубки на тарелках 35 мм;

$K$  — коэффициент, зависящий от давления и скорости газа;

$C_{\text{HNO}_3}$  — концентрация азотной кислоты в весовых процентах;

$P$  — давление газа, атм;

$h$  — расстояние между тарелками, м;

$t$  — температура жидкости на тарелке, °С;

$W$  — линейная скорость газа в общем сечении колонны, м.

Значение  $K$  находим по уравнению

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4}P - 0,015W. \quad (147)$$

Расстояние между тарелками играет большую роль, так как в свободном объеме колонны протекает реакция окисле-

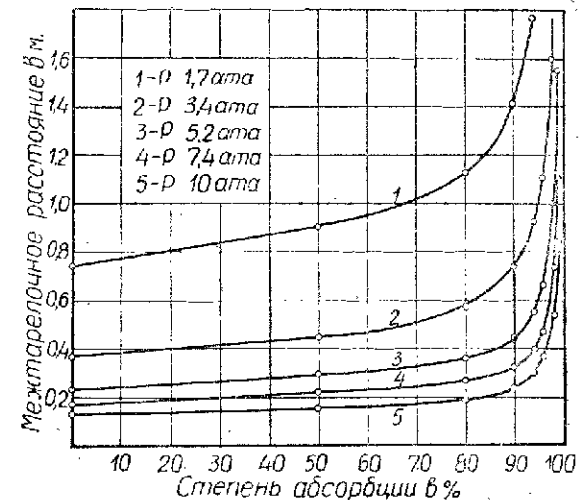


Рис. 34. Зависимость межтарелочного расстояния от давления и степени поглощения окислов азота.

ния окиси азота, контролирующая процесс образования азотной кислоты.

По данным В. И. Атрошенко и Е. И. Кордыша, существует оптимальное постепенно возрастающее расстояние между тарелками абсорбционной колонны, обеспечивающее минимальный вес колонны. Оптимальное расстояние между тарелками определяется по рис. 34 или по эмпирическому уравнению

$$h_n = \frac{1,3}{P_0} + \frac{2,6}{P_n} \frac{A_n^{0,22}}{(100 - A_n)^{0,78}} \text{ м}, \quad (148)$$

где  $P_n$  — давление газа на  $n$ -ной тарелке, атм;

$A_n$  — степень абсорбции на данной тарелке, рассчитанная от общего количества абсорбируемого газа в колонне, %.

При абсорбции окислов азота в насадочных башнях, находящихся под атмосферным давлением, коэффициент  $C$  при относительно малых линейных скоростях газа близок к единице. По практическим данным он составляет около 0,95.

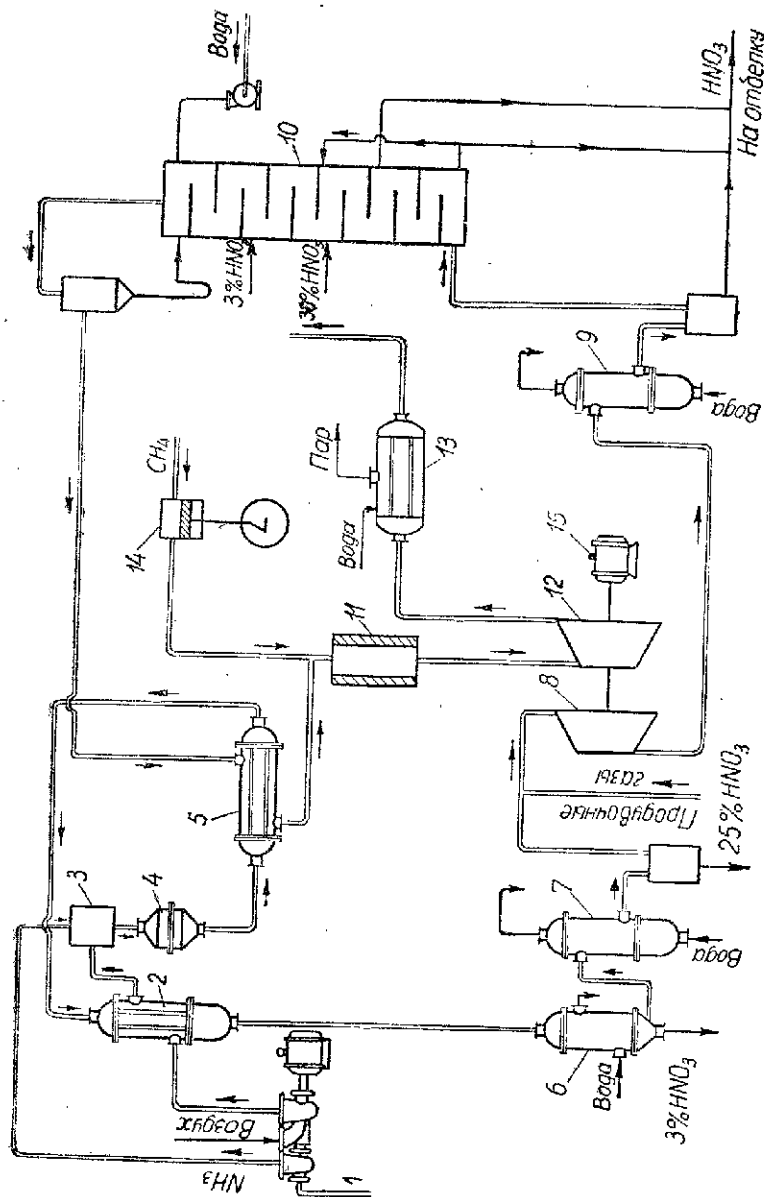


Рис. 35. Схема производства разбавленной азотной кислоты.

1 — аммиачно-воздушный вентилятор; 2 — подогреватель воздуха; 3 — смеситель; 4 — контактный аппарат; 5 — теплообменник для подогрева выхлопных нитрозных газов; 6 — скоростной холодильник; 7 — холодильник-конденсатор; 8 — турбокомпрессор для сжатия нитрозных газов; 9 — окислитель; 10 — абсорбционная башня; 11 — печь для сжигания природного газа; 12 — газовая турбина; 13 — паровой котел; 14 — компрессор; 15 — мотор для запуска газовой турбины.

При составлении примерного расчета абсорбции окислов азота под давлением принята схема установки, представленная на рис. 35.

Нитрозный газ после холодильника-конденсатора 7 поступает на сжатие в турбокомпрессор 8, затем в окислитель 9 и далее в абсорбционную колонну 10. В колонну поступают и конденсаты, образовавшиеся в скоростном холодильнике 6 и в холодильнике-конденсаторе 7. После водной абсорбции выхлопные газы направляются в теплообменник 5, смешиваются с метаном и направляются в камеру сжигания 11. Далее продукты сгорания вместе с нитрозными газами поступают в газовую турбину 12. Оставшееся тепло газов используется в паровом котле 13.

Для примерного расчета принимаем, что газ, поступающий в турбокомпрессор, имеет следующий состав:

| Компоненты       | кг/мол | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO               | 56,54  | 7,81      |
| NO <sub>2</sub>  | 35,22  | 4,87      |
| O <sub>2</sub>   | 59,70  | 8,25      |
| H <sub>2</sub> O | 24,55  | 3,39      |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 75,68     |
|                  | 723,49 | 100,0     |

Выбор давления для поглощения окислов азота

зависит от стоимости абсорбционной колонны, компрессора и газовой турбины, расхода электроэнергии и ряда других факторов. Оптимальное давление для абсорбции окислов азота лежит между 4—9 атм. С повышением давления увеличивается сто-

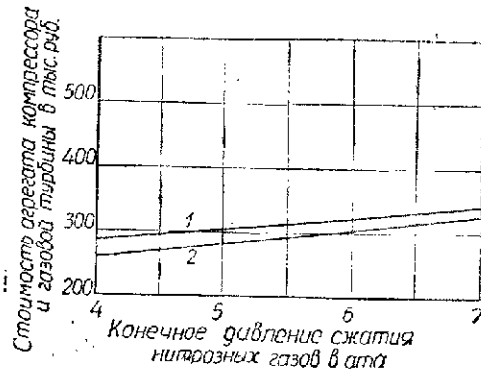


Рис. 36. Суммарная стоимость компрессора, промежуточного холодильника и газовой турбины в зависимости от степени сжатия нитрозных газов и температуры перед газовой турбиной. Производительность системы — 6 т азотной кислоты в час.

1 — температура газа на входе в газовую турбину 600°; 2 — температура газа на входе в газовую турбину 450°.

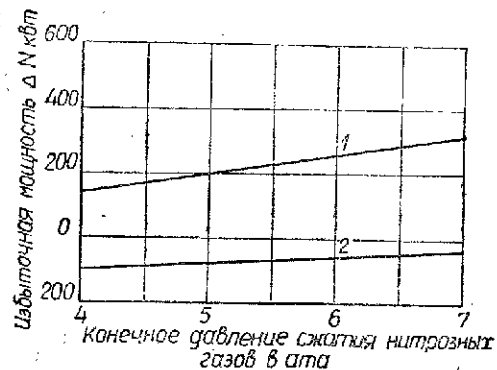


Рис. 37. Избыточная мощность на валу газовой турбины и компрессора  $\Delta N = N_m - N_k$  в зависимости от степени сжатия нитрозных газов. Производительность системы — 6 т азотной кислоты в час.

1 — температура газа на входе в газовую турбину 600°; 2 — температура газа на входе в газовую турбину 450°.

имость компрессора и газовой турбины, но расход энергии несколько уменьшается. Зависимость этих показателей представлена на рис. 36 и 37. Приведенные данные получены в Харьковском политехническом институте.

Принимаем давление нитрозных газов после сжатия равным 6 *ата*.

#### Расчет компрессии

Выбираем двухступенчатый турбокомпрессор центробежного типа с промежуточным охлаждением без конденсации в нем водяных паров.

Принимаем давление газа на входе в первую ступень турбокомпрессора 0,95 *ата* и температуру 40°, на входе во вторую ступень — 2,45 *ата* и 55° (после холодильника).

Определяем температуру газа на выходе из первой ступени компрессора по уравнению

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \cdot \frac{1}{\eta} \quad (149)$$

где  $k$  — показатель адиабаты, равный 1,40;

$\eta$  — адиабатический коэффициент полезного действия, равный 0,77.

$$T_2 = (273 + 40) \left( \frac{2,45}{0,95} \right)^{\frac{1,40-1}{1,40}} \cdot \frac{1}{0,77} = 444^\circ \text{K}.$$

Мощность, потребляемую первой ступенью сжатия турбокомпрессора определяем по уравнению

$$L = 848 V T_1 \frac{k}{k-1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \text{ кгм}, \quad (150)$$

где  $V$  — количество сжимаемого газа, равное 723,49 кгмол/час;

$T_1$  — температура поступающего газа, равная 313° K;

$P_1$  и  $P_2$  — начальное и конечное давления газа, равные соответственно 0,95 и 2,45 *ата*.

$$L = 848 \cdot 723,49 \cdot 313 \frac{1,40}{1,40-1} \left[ \left( \frac{2,45}{0,95} \right)^{\frac{1,40-1}{1,40}} - 1 \right] = 210\,500\,000 \text{ кгм}.$$

При внутреннем коэффициенте полезного действия 0,77 и механическом 0,98 мощность, потребляемая первой ступенью турбокомпрессора, составляет

$$N = \frac{210\,500\,000}{102 \cdot 3600 \cdot 0,77 \cdot 0,98} = 760 \text{ квт}.$$

В промежуточном холодильнике между первой и второй ступенями компрессора газ охлаждается от 171 до 55°.

Температура газа после второй ступени турбокомпрессора равна

$$T_3 = (273 + 55) \left( \frac{6}{2,45} \right)^{\frac{1,4-1}{1,40}} \cdot \frac{1}{0,77} = 458^\circ \text{K}.$$

Мощность, потребляемая второй ступенью компрессора составляет

$$L = 848 \cdot 723,49 \cdot 328 \frac{1,40}{1,40-1} \left[ \left( \frac{6}{2,45} \right)^{\frac{1,40-1}{1,40}} - 1 \right] = 204\,500\,000 \text{ кгм}.$$

Тогда

$$N = \frac{204\,500\,000}{102 \cdot 3600 \cdot 0,77 \cdot 0,98} = 740 \text{ квт}.$$

Общая мощность привода турбокомпрессора

$$N_{\text{общ.}} = 760 + 740 = 1500 \text{ квт}.$$

#### Расчет холодильника-окислителя нитрозных газов

Выходящий из турбокомпрессора нитрозный газ содержит большое количество тепла. Тепло нитрозных газов вместе с теплом, выделяющимся при окислении окиси азота, можно использовать для подогрева воздуха или выхлопных газов, либо для получения пара. В данном расчете принят холодильник-окислитель без использования тепла газов.

Для того чтобы в последующем аппарате (абсорбционной колонии) не происходило восстановления азотной кислоты окисью азота, необходимо окислить газ до 80% при получении 55% азотной кислоты.

Тогда необходимая степень доокисления имеющейся окиси азота составит

$$\alpha = \frac{(56,54 + 35,22) 0,8 - 35,22}{56,54} = 0,675.$$

При охлаждении газа в холодильнике до 60° средняя температура газа

$$t_{\text{ср.}} = \frac{185 - 60}{2,3 \lg \frac{185}{60}} = 111^\circ.$$

Определяем время пребывания газа в холодильнике-окислителе по уравнению

$$\tau = \frac{1}{P^2 K_p} \cdot \frac{1}{(b-a)^2} \left[ \frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + 2,3 \lg \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b}\alpha} \right] \text{ сек}, \quad (133)$$

где

$P$  — давление, равное 6 *ата*;

$K_p$  — константа скорости при 111°, равная 17,9;

$2a$  — начальная концентрация NO в долях моля, равная 0,0781;

$b$  — начальная концентрация O<sub>2</sub> в долях моля, равная 0,0825.

По приведенным данным получим  $\tau = 1,29 \text{ сек}$ .

В результате окисления окиси азота получается двуокиси азота

$$56,54 \cdot 0,0675 + 35,22 = 73,42 \text{ кгмол.}$$

Остается окиси азота

$$56,54 - (1 - 0,675) = 18,34 \text{ кгмол.}$$

Остается в газе кислорода

$$59,7 - \frac{56,54 \cdot 0,675}{2} = 40,60 \text{ кгмол.}$$

После окисления нитрозный газ имеет следующий состав:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO <sub>2</sub>  | 73,42  | 10,42     |
| NO               | 18,34  | 2,6       |
| O <sub>2</sub>   | 40,6   | 5,76      |
| H <sub>2</sub> O | 24,55  | 3,44      |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 77,78     |
|                  | 704,39 | 100,0     |

Упругость паров воды при 60° составляет 149 мм рт. ст., а парциальное давление паров воды в нитрозном газе равно

$$0,0344 \cdot 6 \cdot 760 = 157 \text{ мм.}$$

Практически при этих условиях конденсация мала и составляет всего 5—6%. Поэтому охлаждение газа происходит почти без конденсации паров воды.

Таким же образом, как и для холодильника-конденсатора (см. главу IX), составляется тепловой баланс холодильника-окислителя и рассчитывается поверхность теплообмена.

#### РАСЧЕТ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ КОЛОННЫ

Общее количество окислов азота, поступающих из контактного отделения, равно 95,04 кгмол. Считая абсорбцию равной 99%, определяем общее количество кислоты, образующейся во всей системе,

$$95,04 \cdot 0,99 = 94,09 \text{ кгмол.}$$

Потери окислов азота составляют

$$95,04 - 94,09 = 0,95 \text{ кгмол.}$$

Из скоростного холодильника в колонну поступает (см. главу IX) 1,06 кгмол и из холодильника-конденсатора 2,22 кгмол HNO<sub>3</sub>.

Количество моногидрата азотной кислоты, которое образуется непосредственно в колонне, составляет

$$94,09 - (1,06 + 2,22) = 90,81 \text{ кгмол.}$$

Определяем общее количество воды, необходимой для образования моногидрата азотной кислоты в колонне:

$$90,81 \cdot 0,5 = 45,41 \text{ кгмол.}$$

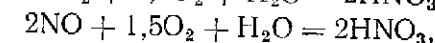
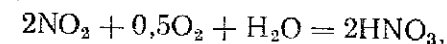
Общее количество воды для разбавления моногидрата азотной кислоты до 55-процентной концентрации равно

$$94,09 \cdot 63 \cdot \frac{45}{55} = 269 \text{ кгмол, или 4850 кг.}$$

Всего требуется воды

$$45,41 + 269 = 314,41 \text{ кгмол.}$$

Количество кислорода, необходимого для получения кислоты по реакциям:



составляет

$$73,42 \cdot 0,5 \cdot 0,5 + (18,34 - 0,95) 1,5 \cdot 0,5 = 31,35 \text{ кгмол,}$$

где 0,95 потерн окислов азота с выхлопными газами в кгмол.

Таким образом, избыточное количество кислорода, уносимого с выхлопными газами, составляет

$$40,6 - 31,35 = 9,25 \text{ кгмол.}$$

Это соответствует содержанию в выхлопных газах 1,65% кислорода. Для обеспечения большего количества избыточного кислорода (до 3%) необходимо вводить добавочный кислород или воздух.

Определяем состав выхлопных газов. Содержание воды в выхлопных газах при 30° равно

$$\frac{31,5 \cdot 100}{760 \cdot (6 - 0,5)} = 0,75\%,$$

где 31,5 — упругость паров воды, мм рт. ст.;

0,5 — потери давления, атм.

Общее количество выхлопных газов определяем по уравнению

$$x = 0,95 + 9,25 + 0,0075x + 547,48,$$

откуда  $x = 561,9 \text{ кгмол.}$

Количество паров воды, уносимых с нитрозными газами:

$$561,9 - (547,48 + 9,25 + 0,95) = 4,22 \text{ кгмол.}$$

Выхлопные газы имеют следующий состав:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO               | 0,95   | 0,17      |
| O <sub>2</sub>   | 9,25   | 1,65      |
| H <sub>2</sub> O | 4,22   | 0,75      |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 97,43     |
|                  | 561,9  | 100,0     |

Количество воды, вводимой в колонну с учетом воды конденсата и нитрозных газов составляет

$$314,41 + 4,22 - (24,55 + 119,63 + 23,34) = 151,11 \text{ кгмол.}$$

Принимаем поглощающую колонну ситчатого типа с диаметром отверстий 2 мм и шагом 8 мм, средней скоростью газа в свободном сечении 0,16 м/сек.

Секундный объем газа при среднем давлении  $\frac{6+5,5}{2} = 5,75$  ата и температуре 35° составляет

$$V = \frac{(704,39 + 561,9) \cdot 22,4 \cdot (273 + 25)}{2 \cdot 5,75 \cdot 273 \cdot 3600} = 0,798 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Диаметр колонны определяем по уравнению

$$\frac{\pi D^2}{4} W = V,$$

где  $W$  — линейная скорость газа, м/сек;

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,798}{3,14 \cdot 0,16}} \approx 2,5 \text{ м.}$$

Принимаем свободное расстояние между первой тарелкой и слоем кислоты, находящейся в колонне, равным 0,5 м. Тогда свободный окислительный объем под первой тарелкой

$$V_{\text{св.}} = \frac{\pi D^2 h}{4} = \frac{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 0,5}{4} = 2,45 \text{ м}^3.$$

Количество поступающего под давлением 6 ата и при температуре 60° газа равно

$$V_{\text{газа}} = \frac{704,39 \cdot 22,4 \cdot (273 + 60)}{6 \cdot 273 \cdot 3600} = 0,892 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Время пребывания нитрозного газа в свободном окислительном объеме составляет

$$\tau = \frac{V_{\text{св.}}}{V_{\text{газа}}} = \frac{2,45}{0,892} = 2,76 \text{ сек.}$$

Определяем степень окисления окиси азота под первой тарелкой колонны. Для этого пользуемся следующим уравнением скорости реакции:

$$Ka^2 \cdot P^2 = \frac{\alpha}{(\gamma - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(\gamma - 1)^2} 2,3 \lg \frac{\gamma(1 - \alpha)}{(\gamma - \alpha)}, \quad (151)$$

где  $\gamma$  — отношение содержания кислорода к половинному количеству окиси азота,  $\gamma = \frac{b}{a}$ ;

$b$  — содержание кислорода в газе, % объемн.;

$2a$  — содержание окиси азота в газе, % объемн.;

$K$  — константа скорости реакции окисления окиси азота, вычисленная для концентраций NO и O<sub>2</sub>, выраженных в процентах;

$\tau$  — время окисления, сек;

$P$  — общее давление газа, ата.

Для нахождения степени окисления окиси азота вычисляют произведение  $Ka^2 \cdot P^2$  и  $\gamma$ ; по этим данным, пользуясь номограммой (рис. 38 или табл. XV), вычисляют  $\alpha$ .

Для нашего случая

$$2a = 2,6; b = 5,76; K = 0,00292; P = 6 \text{ ата}; \tau = 2,76.$$

$$\text{Тогда } \gamma = \frac{b}{a} = \frac{5,76}{1,3} = 4,42; Ka^2 \cdot P^2 = 0,00292 \cdot 1,3^2 \cdot 2,76 \cdot 6^2 = 0,492.$$

$$0,492 = \frac{2}{(4,42 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(4,42 - 1)^2} 2,3 \lg \frac{4,42(1 - \alpha)}{(4,42 - \alpha)}.$$

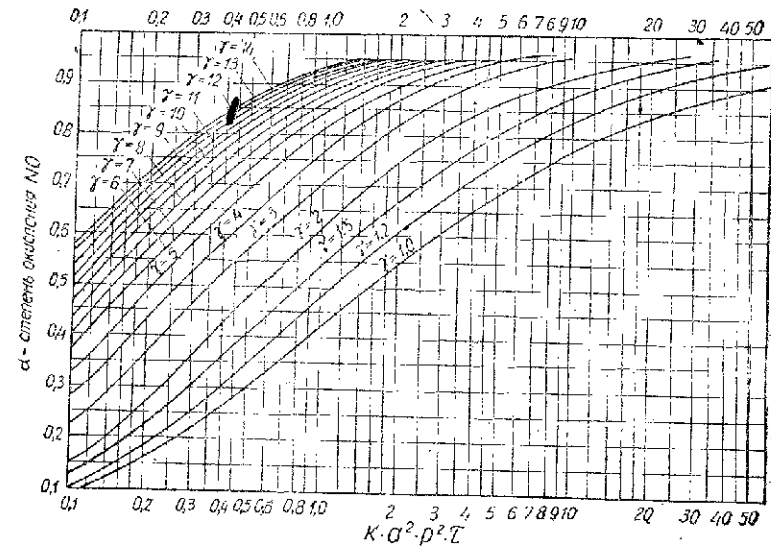


Рис. 38. Номограмма для определения степени окисления окиси азота  $\alpha$ .

По номограмме (рис. 38) находим  $\alpha = 0,66$ , или 66%.

После окисления получается двуокиси азота

$$18,34 \cdot 0,66 = 12,1 \text{ кг/мол.}$$

В нитрозных газах остается окиси азота

$$18,34 \cdot (1 - 0,66) = 6,24 \text{ кг/мол.}$$

Всего в нитрозных газах двуокиси азота

$$73,42 + 12,1 = 85,52 \text{ кг/мол.}$$

Остается в газе кислорода

$$40,6 - \frac{18,34 \cdot 0,66}{2} = 34,55 \text{ кг/мол.}$$

Состав газа после окисления под первой тарелкой:

| Компоненты       | кг/мол | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO <sub>2</sub>  | 85,52  | 12,26     |
| NO               | 6,24   | 0,89      |
| O <sub>2</sub>   | 34,55  | 4,94      |
| H <sub>2</sub> O | 24,55  | 3,51      |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 78,4      |
|                  | 698,34 | 100,0     |

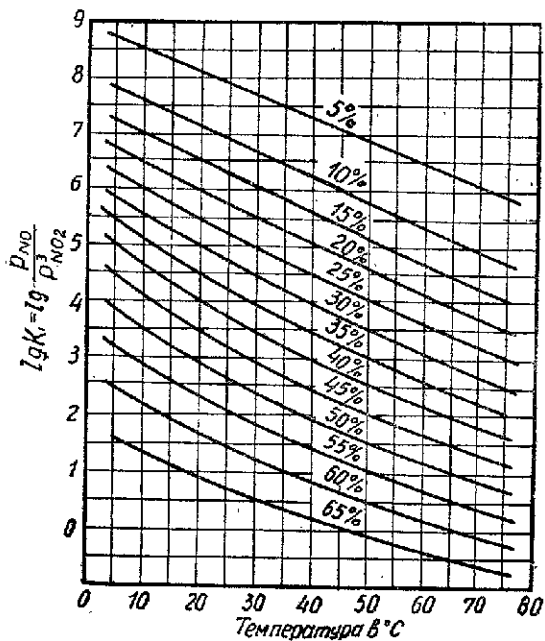


Рис. 39. Значение частных констант равновесия окиси азота в двуокиси азота с водными растворами азотной кислоты в зависимости от температуры и концентрации кислоты.

Определяем количество двуокиси азота, поглощенной на первой тарелке. Принимаем, что среднее падение давления на каждой тарелке при линейной скорости газа 0,16 — 0,2 м/сек и высоте барботажа (переливной трубки) 50 мм, равно 0,01 атм.

Определяем равновесную концентрацию двуокиси азота над 55-процентной кислотой на первой тарелке по уравнению

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 3a + b + 2c. \quad (141)$$

Значения  $K_1 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}$  находим по диаграмме (рис. 39), составленной по данным Бердика и Фрида.

Значения  $K_1$  можно найти и по уравнениям Д. А. Чернобаева:

$$40^\circ \lg K_1 = 7,781 - 0,1114 n;$$

$$30^\circ \lg K_1 = 8,1137 - 0,1114 n;$$

$$20^\circ \lg K_1 = 8,561 - 0,1114 n;$$

здесь  $n$  — концентрация HNO<sub>3</sub> в весовых процентах.

А. В. Тихонов предложил для вычисления константы  $K_1$  следующее уравнение:

$$\lg K_1 = 21,98 - 0,1047n - 0,0464 T, \text{ где } T \text{ — температура в } ^\circ\text{K}.$$

Для 55-процентной HNO<sub>3</sub> и температуры 50°  $K_1 = 12,6$ .

Константу равновесия между двуокисью и четырехокисью азота  $K_2$  определяем по уравнению Боденштейна, т. е. по тому уравнению, по которому Бердик и Фрид вычисляли  $K_1$ :

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251; \quad \lg K_2 = -\frac{2866}{(273+50)} + \lg (273+50) + 6,251; \quad K_2 = 0,79.$$

Парциальное давление NO в начальном газе составляет

$$a = 0,0089 \cdot (6 - 0,101) = 0,0533 \text{ атм.}$$

Парциальное давление NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в пересчете на двуокись азота составляет

$$b + 2c = 0,1226 (6 - 0,010) = 0,735 \text{ атм.}$$

Тогда

$$3 \cdot 12,6x^3 + \frac{2x^2}{0,79} + x = 3 \cdot 0,0533 + 0,735 = 0,895.$$

Так как решение уравнения равновесия относительно  $x$  весьма затруднительно, нами составлена номограмма, представленная на рис. 40, значительно упрощающая вычислительные работы.

Значения  $\lg K_2$  отложено на левой шкале, значения  $\lg K_1$  — на правой. Интервал изменений  $\lg K_1$  разбит на три участка:

$$A_1 \quad 0,25 \leq \lg K_1 \leq 1,5;$$

$$A_2 \quad 1,5 \leq \lg K_1 \leq 3,0;$$

$$A_3 \quad 3,0 \leq \lg K_1 \leq 4,5.$$

Начальное парциальное давление окислов азота

$$3a + b + 2c = A$$

отвечает кривым  $A$ , обозначенным на номограмме соответственно трем участкам:  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ .

Для нахождения  $x$  проводим прямую линию между точками  $\lg K_2$  и  $\lg K_1$ . Из точки пересечения прямой с кривой  $A$  проводим перпендикулярную линию вниз и по нижней шкале находим значение  $x$ .

Значение  $x$  можно определить по формулам

$$x = \frac{\varepsilon}{B - \varepsilon} \text{ — участок } A_1,$$

$$x = \frac{0,0333 \varepsilon}{B - \varepsilon} \text{ — участок } A_2,$$

$$x = \frac{0,001 \varepsilon}{B - \varepsilon} \text{ — участок } A_3,$$

где  $B$  — величина всей абсциссы, мм;

$a$  — расстояние по абсциссе до заданной точки, мм.

Если  $\lg K_1 > 4,5$ , то  $x$  можно найти с достаточной степенью точности по приближенной формуле

$$x = x_1 \left(1 - \frac{x_1}{3A}\right),$$

где  $x_1 = \sqrt[3]{\frac{A}{3K_1}}$ .

Для нашего случая  $K_1 = 12,6$ ;  $K_2 = 0,79$  и  $3a + b + 2c = 0,895$ ; находим

$$x = 0,238 \text{ атм.}$$

Начальное парциальное давление окислов азота в газе составляет

$$P_n = a + b + 2c = 0,0533 + 0,735 = 0,7883 \text{ атм.}$$

Находим парциальное давление окислов азота при равновесии:

$$P_k = K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 12,6 \cdot 0,238^3 + \frac{2 \cdot 0,238^2}{0,79} + 0,238 = 0,551 \text{ атм.}$$

Уменьшение парциального давления окислов азота вследствие превращения их в азотную кислоту теоретически должно составить

$$R_{\text{теор.}} = P_n - P_k = 0,7883 - 0,551 = 0,2373 \text{ атм.}$$

По уравнению (146) и (147) определяем коэффициент полезного действия тарелки  $C$ , характеризующий степень практического достижения равновесия:

$$R_{\text{практ.}} = R_{\text{теор.}} \cdot C;$$

$$C = 0,3 + KC_{\text{HNO}_3} + 0,0041 P^{1,85} + 0,067 h - 0,002 t^\circ - 0,43 W;$$

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} P - 0,015 W,$$

где  $P$  — давление газа, равное  $(6 - 0,01) = 5,99 \text{ атм.}$ ;

$W$  — линейная скорость, газа в свободном сечении колонны;

$$W = \frac{V}{S} = \frac{0,892 \cdot 4}{3,14 \cdot 2,5^2} = 0,181 \text{ м/сек.},$$

где  $V$  — секундный объем газа;

$S$  — площадь сечения колонны.

Тогда

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 5,99 - 0,015 \cdot 0,181 = 0,0056;$$

$$C = 0,3 + 0,0056 \cdot 55 + 0,0041 \cdot 5,99^{1,85} + 0,067 \cdot 0,5 - 0,002 \times 50 - 0,43 \cdot 0,181 = 0,573;$$

$$R_{\text{практ.}} = 0,2373 \cdot 0,573 = 0,136 \text{ атм.}$$

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту, составляет

$$f = \frac{R_{\text{практ.}}}{P_n} Q.$$

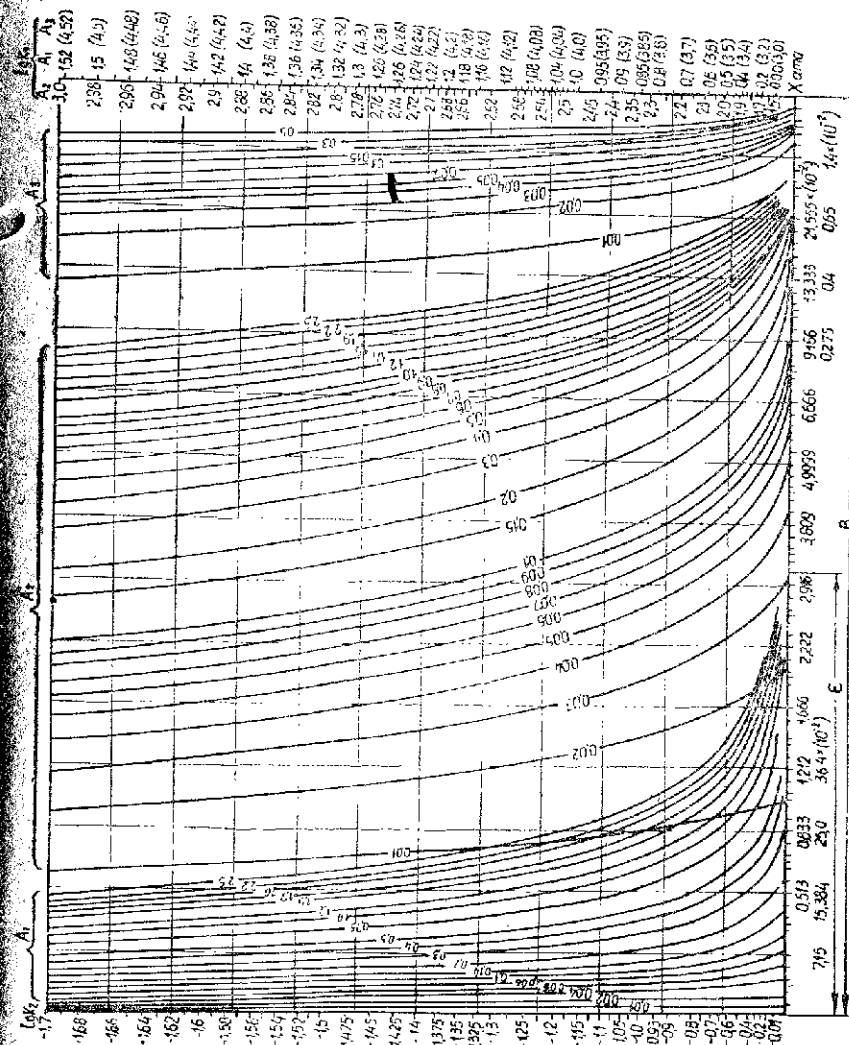


Рис. 40. Номограмма для определения равновесного давления окислов азота  $x$  по значениям  $\lg K_1$ ,  $\lg K_2$  и  $A$ .

где  $Q$  — количество окислов азота, содержащихся в газе, кгмол;

$$f = \frac{0,136}{0,7883} (85,52 + 6,24) = 15,8 \text{ кгмол.}$$

На образование азотной кислоты расходуется окислов азота, согласно реакции (138),

$$1,5f = 1,5 \cdot 15,8 = 23,7 \text{ кгмол.}$$

На образование моногидрата требуется воды

$$0,5f = 0,5 \cdot 15,8 = 7,9 \text{ кгмол.}$$

Регенерируется окиси азота

$$0,5f = 0,5 \cdot 15,8 = 7,9 \text{ кгмол.}$$

В газе остается двуокиси азота

$$85,52 - 23,7 = 61,82 \text{ кгмол.}$$

Получается в газе окиси азота

$$6,25 + 7,9 = 14,15 \text{ кгмол.}$$

Упругость паров воды над 55-процентной  $\text{HNO}_3$  при  $50^\circ$  составляет 36,3 мм рт. ст. Тогда содержание паров воды в газе

$$\frac{36,3 \cdot 100}{5,99 \cdot 760} = 0,8\%.$$

Общее количество сухого газа составляет

$$V_{\text{общ.}} = 61,82 + 14,15 + 34,55 + 547,48 = 658,0 \text{ кгмол.}$$

Количество паров воды, остающихся в газе, равно

$$\frac{x \cdot 100}{658,0 + x} = 0,8\%, \text{ откуда } x = 5,32 \text{ кгмол.}$$

Конденсируется паров воды

$$24,55 - 5,32 = 19,23 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после первой тарелки:

| Компоненты     | кгмол  | % объемн. |
|----------------|--------|-----------|
| $\text{NO}_2$  | 61,82  | 9,33      |
| $\text{NO}$    | 14,15  | 2,14      |
| $\text{O}_2$   | 34,55  | 5,21      |
| $\text{HNO}_3$ | 5,32   | 0,8       |
| $\text{N}_2$   | 547,48 | 82,52     |
|                | 663,32 | 100,0     |

Определяем количество кислоты, которое должно образоваться на верхних тарелках,  $94,09 - 15,8 = 78,29$  кгмол, и количество воды, которое должно стекать с них,  $269 + 7,9 - 19,23 = 257,67$  кгмол.

Здесь 269 — кгмол воды, содержащейся в 55-процентной продукционной кислоте;

7,9 — кгмол воды, необходимой для образования моногидрата кислоты на первой тарелке;

19,23 — количество воды, сконденсировавшейся из газа на первой тарелке, кгмол.

Определяем концентрацию кислоты, стекающей со второй тарелки:

$$\frac{78,29 \cdot 63 \cdot 100}{78,29 \cdot 63 + 257,67 \cdot 18} = 51,5\%$$

Тепловой баланс первой тарелки колонны

Приход тепла

с газом

$$Q_1 = mC_{\text{ср.}}t,$$

где  $m$  — количество поступающих газов, 704,39 кгмол;

$C_{\text{ср.}}$  — средняя молярная теплоемкость газа в пределах  $0-100^\circ$ , равная 7,16 ккал/кгмол · град.;

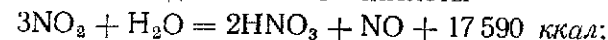
$$Q_1 = 704,39 \cdot 7,16 \cdot 60 = 303\,000 \text{ ккал;}$$

от окисления окиси азота по реакции



$$Q_2 = mq = 12,1 \frac{26\,920}{2} = 162\,700 \text{ ккал;}$$

от образования безводной азотной кислоты



$$Q_3 = mq = 15,8 \frac{17\,590}{2} = 139\,000 \text{ ккал;}$$

от разбавления  $\text{HNO}_3$  до 55-процентной концентрации (рис. 41)

$$Q_4 = mq = 15,8 \cdot 5600 = 88\,400 \text{ ккал;}$$

от конденсации паров воды

$$Q_5 = mq = 18 \cdot 19,23 \cdot 573,1 = 198\,500 \text{ ккал;}$$

с кислотой, стекающей с верхних тарелок при  $40^\circ$ :

$$Q_6 = mC_p t = (78,29 \cdot 63 + 257,67 \cdot 18) 0,687 \cdot 40 = 254\,000 \text{ ккал,}$$

где 0,687 — теплоемкость 51,5% кислоты, ккал/кг · град.

Для более точных расчетов необходимо учесть теплоту полимеризации двуокиси азота.

Расход тепла

с уходящими газами

$$Q_1 = mC_p t = 663,32 \cdot 7,10 \cdot 50 = 235\,000 \text{ ккал.}$$

с выводимой кислотой

$$Q_2 = mCt = (94,09 \cdot 63 + 269 \cdot 18) 0,682 \cdot 50 = 368\,000 \text{ ккал.}$$

Определяем количество тепла, уносимого охлаждающей водой:

$$Q = 303\,000 + 162\,700 + 139\,000 + 88\,400 + 198\,500 + 254\,000 - 235\,000 - 368\,000 = 542\,600 \text{ ккал.}$$

Вычисляем расход воды на отнятие тепла реакции при начальной температуре воды 20 и конечной 25°:

$$V = \frac{542\,600}{(25 - 20) \cdot 1000} = 108,5 \text{ м}^3.$$

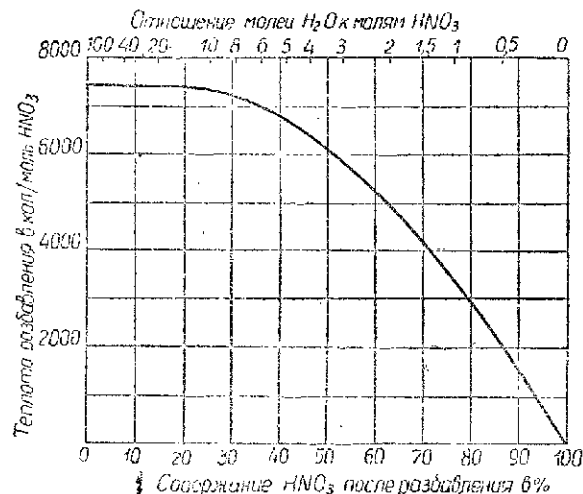


Рис. 41. Теплота разложения азотной кислоты водой.

Определяем поверхность теплообмена. Принимаем диаметр труб змеевика равным 38×2,5 мм и количество труб в секции  $n = 12$ .

Скорость воды в трубках составляет

$$W = \frac{V \cdot 4}{\pi d^2 n \cdot 3600} = \frac{108,5 \cdot 4}{3,14 \cdot 0,033^2 \cdot 12 \cdot 3600} = 2,94 \text{ м/сек.}$$

Коэффициент теплоотдачи от кислоты к стенке принимаем  $\alpha_1 = 2000 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град.}$

Коэффициент теплоотдачи от стенки к воде определяем по уравнению

$$\alpha_2' = (1190 + 21,5 t_{\text{ср.}} - 0,045 t_{\text{ср.}}^2) \frac{W^{0,8}}{d^{0,2}}.$$

Если учесть поправки для змеевиков, коэффициент теплоотдачи составит

$$\alpha_2 = \alpha_2' \left( 1 + 1,77 \frac{d}{R} \right),$$

где  $t_{\text{ср.}}$  — средняя температура воды, равная  $\frac{20 + 25}{2} = 22,5^\circ$ ;

$W$  — скорость движения воды, равная 2,94 м/сек;

$d$  — диаметр трубок, равный 0,033 м;

$R$  — радиус кривизны змеевика, равный 0,75 м.

$$\alpha_2' = (1190 + 21,5 \cdot 22,5 - 0,045 \cdot 22,5^2) \frac{2,94^{0,8}}{0,033^{0,2}} = 7700 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град.}$$

$$\alpha_2 = 7700 \left( 1 + 1,77 \frac{0,033}{0,75} \right) = 8300 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град.}$$

Находим коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}},$$

где  $\delta_1$  — толщина стенки трубки 0,0025 м;

$\lambda_1$  — коэффициент теплопроводности стали 1X18H9T 15 ккал/м. час, °C;

$\delta_2$  — толщина накипи на стенках труб. 0,0005 м;

$\lambda_2$  — коэффициент теплопроводности накипи, 2 ккал/м. час, °C.

$$K = \frac{1}{\frac{1}{2000} + \frac{1}{8300} + \frac{0,0025}{15} + \frac{0,0005}{2}} = 975 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град.}$$

Средняя разность температур составляет

$$\frac{50}{20} - \frac{50}{25}; \Delta t = \frac{25 + 30}{2} = 27,5^\circ.$$

Тогда поверхность змеевиков на первой тарелке

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{542\,600}{975 \cdot 27,5} = 20,2 \text{ м}^2.$$

Длина змеевика на первой тарелке

$$L = \frac{F}{\pi d} = \frac{20,2}{3,14 \cdot 0,0365} = 177 \text{ м.}$$

Рассчитываем вторую тарелку колонны. Находим оптимальное расстояние между первой и второй тарелками по уравнению (148).

$$h = \frac{1,3}{5,99} + \frac{2,6}{5,99 (100 - 17,2)^{0,73}} = 0,235 \text{ м,}$$

где  $A$  — общая степень абсорбции окислов азота на первой

тарелке, равная  $\frac{15,8}{91,67} 100 = 17,2\%$ ;

$P$  — давление газа, 5,99 атм.

Исходя из конструктивных соображений, принимаем минимальное расстояние между тарелками 0,25 м.

Свободный окислительный объем перед второй тарелкой составляет

$$V_{\text{св.}} = \frac{3,14 \cdot 2,5^2 (0,25 - 0,05)}{4} = 0,985 \text{ м}^3.$$

Количество поступающего в 1 сек газа под давлением 5,99 ага и при температуре 50°

$$V_{\text{газа}} = \frac{663,32 \cdot 22,4 \cdot (273 + 50)}{5,99 \cdot 273 \cdot 3600} = 0,816 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Время пребывания нитрозного газа в свободном окислительном объеме равно

$$\tau = \frac{V_{\text{св.}}}{V_{\text{газа}}} = \frac{0,985}{0,816} = 1,2 \text{ сек.}$$

Определяем степень окисления окиси азота между первой и второй тарелками по уравнению (151):

$$2a = 2,14; b = 5,21; \gamma = \frac{5,21}{1,07} = 4,86; P = 5,99 \text{ ага}; K \text{ для } 50^\circ = 0,00335;$$

$$Ka^2 \tau P^2 = 0,00335 \cdot 1,07^2 \cdot 1,2 \cdot 5,99^2 = 0,165 = \frac{\alpha}{(4,86 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(4,86 - 1)^2} 2,3 \lg \frac{4,86(1 - \alpha)}{(4,86 - \alpha)}.$$

По номограмме (рис. 38) находим  $\alpha = 0,425$  или 42,5%.

Определяем количество полученной двуокиси азота:

$$14,15 \cdot 0,425 = 6,02 \text{ кгмол.}$$

В нитрозных газах остается окиси азота

$$14,15(1 - 0,425) = 8,13 \text{ кгмол.}$$

В нитрозном газе содержится двуокиси азота

$$61,82 + 6,02 = 67,84 \text{ кгмол.}$$

В газе остается кислорода

$$34,55 - \frac{14,15 \cdot 0,425}{2} = 31,54 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после окисления под второй тарелкой:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO <sub>2</sub>  | 67,84  | 10,26     |
| NO               | 8,13   | 1,23      |
| O <sub>2</sub>   | 31,54  | 4,78      |
| H <sub>2</sub> O | 5,32   | 0,806     |
| N <sub>2</sub>   | 547,48 | 82,924    |
|                  | 660,31 | 100,0     |

Количество двуокиси азота поглощенной на второй тарелке определяем по уравнению (141). Значение  $\lg K_1$  для концентрации HNO<sub>3</sub>, равной 51,5%, и при температуре 40° по диаграмме (рис. 39) составляет 1,8;  $K_1 = 63$ . Константу равновесия  $K_2$  определяем по уравнению

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{273 + 40} + \lg(273 + 40) + 6,251; K_2 = 0,39.$$

Парциальное давление NO в начальном газе при общем давлении его  $6 - 2 \cdot 0,01 = 5,98 \text{ ага}$  составляет

$$a = 0,0123 \cdot 5,98 = 0,0736 \text{ ага.}$$

Парциальное давление NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в пересчете на двуокись азота

$$b + 2c = 0,1026 \cdot 5,98 = 0,613 \text{ ага.}$$

Тогда

$$3 \cdot 63x^3 + \frac{2x^2}{0,39} + x = 3 \cdot 0,0736 + 0,613 = 0,834.$$

Начальное парциальное давление окислов азота в газе

$$P_n = a + b + 2c = 0,0736 + 0,613 = 0,6866 \text{ ага.}$$

По уравнению (141) или по номограмме (рис. 40) находим  $x = 0,145 \text{ ага}$ . Парциальное давление окислов азота при условии равновесия составляет:

$$P_k = K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 63 \cdot 0,145^3 + \frac{2 \cdot 0,145^2}{0,39} + 0,145 = 0,445 \text{ ага.}$$

Парциальное давление окислов азота уменьшается на:

$$R_{\text{теор.}} = P_n - P_k = 0,6866 - 0,445 = 0,2416 \text{ ага.}$$

Определяем коэффициент полезного действия  $S$  второй тарелки:

$$W = \frac{V}{S_{\text{кол.}}} = \frac{660,31 \cdot 22,4 (273 + 50) \cdot 4}{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 3600 \cdot 273 (6 - 0,001)} = 0,165 \text{ м/сек.}$$

$$K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} (6 - 2 \cdot 0,01) - 0,015 \cdot 0,165 = 0,00581;$$

$$C = 0,30 + 0,00581 \cdot 51,5 + 0,0041 (6 - 2 \cdot 0,01)^{1,85} + 0,067 \cdot 0,25 - 0,002 \cdot 40 - 0,43 \cdot 0,165 = 0,582.$$

Практическое изменение парциального давления газов вследствие поглощения окислов азота

$$R_{\text{практ.}} = 0,2416 \cdot 0,582 = 0,14 \text{ ага.}$$

Количество окислов азота, превращенных в азотную кислоту,

$$f = \frac{R_{\text{практ.}}}{P_k} = \frac{0,14}{0,6866} (67,84 + 8,13) = 15,5 \text{ кгмол.}$$

На образование азотной кислоты расходуется двуокиси азота

$$1,5f = 1,5 \cdot 15,5 = 23,25 \text{ кгмол.}$$

На образование моногидрата требуется воды

$$0,5f = 0,5 \cdot 15,5 = 7,75 \text{ кгмол.}$$

Регенерируется окиси азота

$$0,5f = 0,5 \cdot 15,5 = 7,75 \text{ кгмол.}$$

Остается в газе двуокиси азота

$$67,84 - 23,25 = 44,59 \text{ кгмол.}$$

Таким образом, в газе будет окиси азота

$$8,13 + 7,75 = 15,88 \text{ кгмол.}$$

Упругость паров воды над 51,5-процентной  $\text{HNO}_3$  при  $40^\circ$  составляет 24 мм рт. ст. Тогда в газе содержится паров воды

$$\frac{24 \cdot 100}{(6 - 2 \cdot 0,01) 760} = 0,53 \%$$

Общее количество сухого газа

$$V_{\text{общ}} = 44,59 + 15,88 + 31,54 + 547,48 = 639,49 \text{ кгмол.}$$

Количество паров воды, остающихся в газе, равно

$$\frac{x}{639,49 + x} 100 = 0,53,$$

откуда  $x = 3,4 \text{ кгмол.}$

Конденсируется паров воды

$$5,32 - 3,4 = 1,92 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после второй тарелки:

| Компоненты           | кгмол  | % объемн. |
|----------------------|--------|-----------|
| $\text{NO}_2$        | 44,59  | 6,93      |
| $\text{NO}$          | 15,88  | 2,48      |
| $\text{O}_2$         | 31,54  | 4,92      |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 3,4    | 0,53      |
| $\text{N}_2$         | 247,48 | 85,14     |
|                      | 642,89 | 100,0     |

Определяем количество кислоты, которое образуется на верхних тарелках:

$$78,29 - 15,5 = 62,79 \text{ кгмол.}$$

С верхних тарелок стекает воды

$$257,67 - 7,75 + 1,92 = 251,84 \text{ кгмол.}$$

Находим концентрацию кислоты, стекающей с третьей тарелки колонны:

$$\frac{62,79 \cdot 63 \cdot 100}{62,79 \cdot 63 + 251,84 \cdot 18} = 46,7 \%$$

Общая степень абсорбции на второй тарелке составляет

$$\frac{15,8 + 15,5}{91,67} 100 = 34,2 \%$$

Давление газа над второй тарелкой

$$P = 6 - (2 \cdot 0,01) = 5,98 \text{ атм.}$$

Тогда, по уравнению (148),  $h = \frac{1,3}{5,98} + \frac{2,6}{5,98} \frac{34,20,22}{(100 - 34,2)0,73} = 0,246$ , принимаем 0,25 м.

Определяем тепловой баланс второй тарелки.

Приход тепла

с газом

$$Q_1 = mC_{\text{сп}} t;$$

$$Q_1 = 663,32 \cdot 7,1 \cdot 50 = 235 000 \text{ ккал.}$$

от окисления окиси азота

$$Q_2 = 6,02 \cdot \frac{26 920}{2} = 81 200 \text{ ккал.}$$

от образования безводной азотной кислоты

$$Q_3 = 15,5 \cdot \frac{17 590}{2} = 136 300 \text{ ккал.}$$

от разбавления до 51,5-процентной концентрации  $\text{HNO}_3$  (рис. 41)

$$Q_4 = 15,5 \cdot 6000 = 93 000 \text{ ккал.}$$

от конденсации паров воды

$$Q_5 = 18 \cdot 1,92 \cdot 573,1 = 19 800 \text{ ккал.}$$

с кислотой, поступающей с верхних тарелок при  $35^\circ$  и содержании  $\text{HNO}_3 = 46,7 \%$ ;

$$Q_6 = (62,79 \cdot 63 + 251,84 \cdot 18) 0,701 \cdot 35 = 208 000 \text{ ккал.}$$

Расход тепла

с уходящими газами

$$Q_1 = 642,89 \cdot 7,06 \cdot 40 = 181 000 \text{ ккал.}$$

с уходящей кислотой при  $40^\circ$  и содержании  $\text{HNO}_3 = 51,5 \%$

$$Q_2 = (78,29 \cdot 63 + 257,67 \cdot 18) 0,687 \cdot 40 = 254 000 \text{ ккал.}$$

Определяем количество тепла, уносимого охлаждающей водой:

$$Q = 235 000 + 81 200 + 136 300 + 93 000 + 19 800 + 208 000 - 181 000 - 254 000 = 338 300 \text{ ккал.}$$

Расход воды на отнятие тепла реакции

$$V = \frac{338 300}{(25 - 20) 1000} = 67,5 \text{ м}^3.$$

Определяем поверхность теплообменника. Количество труб в секции  $n = 8$ . Скорость воды в трубках:

$$W = \frac{67,5 \cdot 4}{3,14 \cdot 0,33^2 \cdot 8 \cdot 3600} = 2,75 \text{ м/сек.}$$

Коэффициент теплоотдачи от кислоты к стенке  $\alpha_1 = 2000 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$ . Коэффициент теплоотдачи от стенки к воде вычисляем по уравнению

$$\alpha_2' = (1190 + 21,5 \cdot 22,5 - 0,045 \cdot 22,5^2) \frac{2,75^{0,8}}{0,033^{0,25}} = 6780 \text{ ккал/м}^2 \times \text{час} \cdot \text{град.}$$

$$\alpha_2 = 6780 \left(1 + 1,77 \frac{0,033}{0,75}\right) = 7320 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град.}$$

Найдем коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{2000} + \frac{2}{7320} + \frac{0,0025}{15} + \frac{0,0005}{2}} = 950 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град.}$$

Средняя разность температур

$$\frac{40^\circ - 40^\circ}{20^\circ - 25^\circ}; \Delta t^\circ = \frac{20 + 15}{2} = 17,5^\circ.$$

Поверхность змеевиков на второй тарелке

$$F = \frac{338\,300}{950 \cdot 17,5} = 20,4 \text{ м}^2.$$

Длина змеевика на второй тарелке составляет

$$L = \frac{20,4}{3,14 \cdot 0,0365} = 178 \text{ м.}$$

Аналогичным образом рассчитываем все остальные тарелки, вплоть до достижения заданной степени поглощения окислов азота.

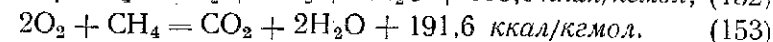
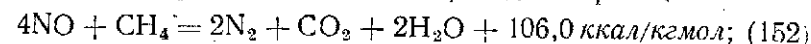
На тарелках, где концентрация кислоты сравнивается с концентрацией вводимых в колонну конденсатов, соответственно уменьшаются количества  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . По количеству тарелок и расстоянию между ними определяется высота колонны.

#### Расчет аппарата для разложения окислов азота

По избранной нами схеме производства азотной кислоты (рис. 35) выхлопные газы подогреваются в теплообменнике 5 горячими нитрозными газами, поступающими из контактных аппаратов, и направляются в аппарат разложения окислов азота II. Сюда вводится природный газ с расчетом на полное использование кислорода выхлопных газов. Из камеры сгорания горячие выхлопные газы поступают в газовую турбину 12.

Задаемся температурой газов на выходе из камеры сгорания, равной  $750^\circ$ .

Определяем расход метана на проведение реакций:



Выхлопные газы содержат  $\text{NO} - 0,95 \text{ кгмол.}$  и  $\text{O}_2 - 9,25 \text{ кгмол.}$

Расход метана на реакцию (152) составляет

$$\frac{0,95 \cdot 1}{4} = 0,237 \text{ кгмол. и на реакцию (153) } \frac{9,25 \cdot 1}{2} = 4,625 \text{ кгмол.}$$

Берем избыток метана в количестве 10%. Тогда свободного метана в газе будет

$$(0,237 + 4,625) \cdot 0,1 = 0,486 \text{ кгмол.}$$

В результате реакций в газе получается

$$\text{CO}_2 = 0,237 + 4,625 = 4,86 \text{ кгмол.};$$

$$\text{H}_2\text{O} = (0,237 + 4,625) \cdot 2 = 9,72 \text{ кгмол.};$$

$$\text{N}_2 = 0,95 \cdot 0,5 = 0,475 \text{ кгмол.}$$

После окисления газ имеет следующий состав:

| Компоненты           | кгмол.                    | % объемн. |
|----------------------|---------------------------|-----------|
| $\text{CH}_4$        | 0,486                     | 0,09      |
| $\text{H}_2\text{O}$ | $4,22 + 9,72 = 13,94$     | 2,42      |
| $\text{CO}_2$        | 4,86                      | 0,85      |
| $\text{N}_2$         | $547,48 + 0,475 = 547,96$ | 96,64     |
|                      | 567,23                    | 100,0     |

Определяем теплосодержание газов при  $750^\circ$ :

$$Q = mCt.$$

Средняя теплоемкость газов при  $750^\circ$  составляет  $7,37 \text{ ккал/кгмол} \cdot \text{град.}$

$$Q = 567,23 \cdot 7,37 \cdot 750 = 3\,140\,000 \text{ ккал.}$$

Если учитывать 5% потерь тепла, общий приход тепла составляет  $1,05 \cdot 3\,140\,000 = 3\,290\,000 \text{ ккал.}$

Приход тепла от реакций окисления равен

$$Q_1 = 10\,600 \cdot 0,237 + 192\,000 \cdot 4,625 = 914\,100 \text{ ккал.}$$

Тепло, приносимое выхлопными газами из теплообменника, составляет

$$Q_2 = 3\,290\,000 - 914\,100 = 2\,375\,900 \text{ ккал.}$$

Определяем температуру выхлопных газов из основного теплообменника, поступающих в камеру разложения окислов азота:

$$t = \frac{Q_2}{mC_{\text{ср.}}} = \frac{2\,375\,900}{567,23 \cdot 7,24} = 578^\circ,$$

где 7,24 — средняя теплоемкость газа при  $575^\circ$ ,  $\text{ккал/кгмол} \times \text{град.}$

Следовательно, в основном теплообменнике выхлопной газ нагревается от  $30$  до  $578^\circ$ .

В основном теплообменник с горячими нитрозными газами при 773° поступает тепла  $Q = 5\,310\,000$  ккал. С этими газами уносится тепла

$$Q_1 = 5\,310\,000 - 2\,375\,900 = 2\,934\,100 \text{ ккал.}$$

Определяем температуру нитрозных газов, выходящих из основного теплообменника:

$$t^\circ = \frac{2\,934\,100}{891,44 \cdot 7,37} = 446^\circ,$$

где 7,37 — средняя молярная теплоемкость нитрозных газов при 450°.

На основании полученных данных определяется поверхность основного теплообменника.

### Расчет газовой турбины

Принимаем, что в газовую турбину поступает выхлопной газ при температуре 750° и под давлением (с учетом сопротивления аппаратуры от поглотительной колонны до турбины) 5 *атм*. Давление газов, покидающих турбину, принимаем 1,1 *атм*.

Определяем температуру газа после расширения по уравнению

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa} \eta},$$

где  $T_1$  — температура поступающего газа, 750°;

$P_1$  — давление поступающего газа, 5 *атм*;

$P_2$  — давление выходящего из турбины газа, 1,1 *атм*;

$\eta$  — коэффициент полезного действия турбины 0,85;

$$T_2 = (750 + 273) \left( \frac{1,1}{5,0} \right)^{\frac{1,40-1}{1,40} 0,85} = 710^\circ\text{K или } 437^\circ\text{C.}$$

Определяем теплосодержание газов после турбины при 437°.

Средняя теплоемкость газов  $C_{\text{ср}}$  составляет 7,17 ккал/кгмол · град.

$$Q = m C_{\text{ср}} t = 567,23 \cdot 7,17 \cdot 437 = 1\,775\,000 \text{ ккал.}$$

Количество тепла, превращаемого в механическую работу, равно

$$Q = 3\,290\,000 - 1\,775\,000 = 1\,515\,000 \text{ ккал.}$$

При механическом коэффициенте полезного действия 0,98 мощность газовой турбины составляет

$$N = \frac{1\,515\,000 \cdot 427 \cdot 0,98}{3600 \cdot 102} = 1730 \text{ квт.}$$

Избыточная мощность по сравнению с потребляемой турбокомпрессором равна

$$N_1 = 1730 - 1500 = 230 \text{ квт.}$$

Избыточная электроэнергия расходуется на сжатие природного газа и другие нужды цеха.

Выхлопные газы после газовой турбины поступают в паровой котел.

### ЛИТЕРАТУРА

В. И. Атрощенко, И. В. Сухаревский, Е. И. Кордыш. Труды ХПИ т. XXVI, 6,35, (1959).

V. Auerbach. Ind. chimig, Belge, XIX, 1,7 (1954).

M. S. Peters. J. L. Holman, Ind. Eng. Chem., 47,2536 (1955).

P. G. Caulde, K. G. Denbing. Trans. Faraday Soc., 49,39 (1953).

K. G. Denbing, A. I. Prince. J. Chem. Soc., 790, 1947.

M. S. Peters. Am. Inst. Chem. Eng., 1,105 (1955).

Н. М. Жаворонков и Ю. М. Мартынов. «Хим. промышленность», 2,58 (1959).

А. В. Баранов. Труды Днепрпетровского хим.-технолог. ин-та, т. IV, 71 (1955), т. V, 25 (1956).

С. Н. Ганз и М. Локшин. «Химия и хим. технология». Известия. МВО СССР, 4,636, 1959.

А. П. Засорин. «Журн. хим. промышленности», 3, 162 (1956).

В. И. Атрощенко, В. И. Ксаявисар, Е. И. Кордыш. Журн. прикл. химии, т. XXXIII, № 2, 289, (1960).



азота. Окислительное окисление окиси азота производится концентрированной азотной кислотой в верхней части колонны, в доокислителе 5. В жидкостном холодильнике 6 газ охлаждается до 0°.

Подаваемый в змеевики на тарелках рассол охлаждает концентрированную азотную кислоту, а последняя — нитрозный газ. Далее концентрированная кислота направляется в верхнюю часть колонны 5 для доокисления окиси азота. Затем нитрозные газы проходят нитроолеумную колонну 7 и промывную башню 8. Выхлопные газы направляются в основной теплообменник для подогрева, затем в камеру сгорания и, наконец, в газовую турбину 9.

Полученный в колонне 7 нитроолеум направляется через сборник 10 для разложения в отбелочную колонну 11. Выделившиеся окислы азота поступают в водяной холодильник 12 и рассольный холодильник 13. Полученная жидкая четырехокись азота собирается в мешалке 14. Остатки газа засасываются турбокомпрессором.

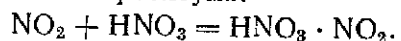
Разбавленная азотная кислота из холодильника-конденсатора 1, окислительной колонны 4 и промывной колонны 8 собирается в сборнике 15. Жидкая четырехокись азота из мешалки 14 и разбавленная азотная кислота из сборника 15 в определенном соотношении нагнетаются в автоклав 16. Туда же нагнетается компрессором 17 кислород. Продувочные газы проходят дефлегматор 18 и вместе с нитрозными газами поступают в холодильник 3.

Полученная в автоклаве смесь концентрированной азотной кислоты с разбавленной в ней двуокисью азота подается в среднюю часть отбелочной колонны 11. Отбеленная концентрированная азотная кислота проходит холодильник 19, откуда направляется, как готовый продукт, в хранилище, а часть — в холодильник 6, доокислитель 5 и после дополнительного охлаждения — в поглотительную колонну 7.

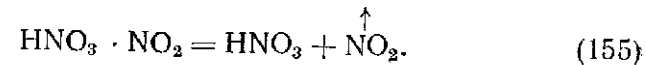
В скоростном холодильнике отделяется избыточная реакционная вода. Количество ее, согласно реакциям  $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{NO} + 1,5\text{H}_2\text{O} + 0,75\text{O}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (154) составляет 1 : 1,5, т. е. 2/3 от общего количества (без учета воды, вносимой воздухом и аммиаком).

В холодильнике-конденсаторе 1 происходит охлаждение газа, частичное окисление окиси азота, конденсация паров воды и образование слабой азотной кислоты. Аналогичный процесс имеет место и в холодильнике 3. В окислительной колонне 4 происходит дальнейшее окисление окиси азота. В доокислителе 5 остатки окиси азота окисляются концентрированной азотной кислотой.

В нитроолеумной колонне происходит поглощение двуокиси азота и образование нитроолеума:

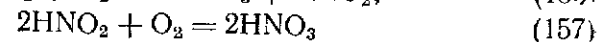
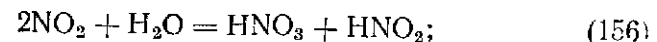


В отбелочной колонне 11 нитроолеум разлагается с выделением концентрированных окислов азота по реакции

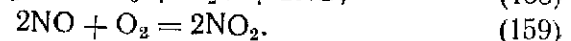
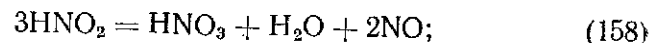


В холодильниках 12 и 13 окислы азота сжижаются в виде четырехокиси азота.

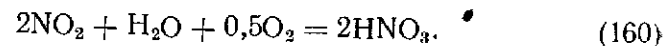
В автоклаве происходит образование концентрированной азотной кислоты по реакциям



и частично



Суммарная реакция:



При полуторакратном избытке в растворе четырехокиси азота суммарную реакцию лучше изобразить следующим уравнением:



Для примерного расчета принимаем, что газ, поступающий из холодильника 3 в окислительную колонну 4, имеет следующий состав:

| Компоненты           | кгмол  | % объемн. |
|----------------------|--------|-----------|
| $\text{NO}_2$        | 73,42  | 10,42     |
| $\text{NO}$          | 18,34  | 2,6       |
| $\text{O}_2$         | 40,6   | 5,76      |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 24,55  | 3,44      |
| $\text{N}_2$         | 547,48 | 77,78     |
|                      | 704,39 | 100,0     |

В систему поступает из холодильника-конденсатора 1 2,22 кгмол  $\text{HNO}_3$ , а всего 560,12 кг 25-процентной  $\text{HNO}_3$ .

При 99% абсорбции окислов азота общее количество моногидрата в системе составляет

$$(73,42 + 18,34 + 2,22) 0,99 = 93,04 \text{ кгмол.}$$

#### Расчет окислительной колонны

В окислительную колонну поступают продувочные газы из автоклава. Определяем количество и состав их.

Упругость паров окислов азота при температуре выходящего из дефлегматора газа 20° по уравнению П. И. Прониия составляет

$$\lg P = 14,6 \lg T - 33,157 = 14,6 \lg 293 - 33,157;$$

$$P = 745 \text{ мм. рт. ст. или } 0,983 \text{ атм.}$$

Степень диссоциации  $N_2O_4$  при этих условиях ( $t = 20^\circ$ ,  $K_2 = 0,11$ )

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4P}{K_2}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,983}{0,11}}} = 0,163, \text{ или } 16,3\%.$$

Тогда

$$P_{NO_2} = \frac{2Px}{1+x} = \frac{2 \cdot 0,983 \cdot 0,163}{1+0,163} = 0,275 \text{ атм};$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{P(1-x)}{1+x} = \frac{0,983 \cdot (1-0,163)}{1+0,163} = 0,708 \text{ атм}.$$

При общем давлении газа в 50 атм продувочный газ содержит окислов азота в пересчете на  $NO_2$

$$\frac{0,275 + 2 \cdot 0,708}{50} = 3,4\%.$$

Остальное количество 96,6% составляют кислород и азот.

Теоретическое количество кислорода для получения моногидрата  $HNO_3$  определяют по уравнению (160):

$$93,04 \cdot 22,4 \cdot \frac{0,5}{2} = 522 \text{ м}^3.$$

Практически расходуется в 1,4 раза больше, а именно:  $522 \cdot 1,4 = 730 \text{ м}^3$ . Избыток составляет 208 м<sup>3</sup>.

При содержании в кислороде, поступающем в автоклав 2% азота, общее количество газа равно

$$O_2 = 730 \cdot 0,98 = 725,4$$

$$N_2 = 730 \cdot 0,02 = \frac{14,6}{208} \text{ м}^3$$

При содержании в продувочных газах 3,4% двуокиси азота количество последнего составляет

$$\frac{208 \cdot 3,4}{100 - 3,4} = 7,3 \text{ м}^3.$$

Состав продувочных газов:

| Компоненты | м <sup>3</sup> | кгмол | % объемн. |
|------------|----------------|-------|-----------|
| $NO_2$     | 7,3            | 0,33  | 3,4       |
| $N_2$      | 14,6           | 0,65  | 6,8       |
| $O_2$      | 193,4          | 8,63  | 89,8      |
|            | 215,3          | 9,61  | 100,0     |

Состав итрозных газов на входе в окислительную колонну с учетом продувочных газов:

| Компоненты | кгмол         | % объемн. |
|------------|---------------|-----------|
| $NO$       | 18,34         | 2,58      |
| $NO_2$     | 73,42 + 0,33  | 10,31     |
| $O_2$      | 40,6 + 8,63   | 6,90      |
| $N_2$      | 547,48 + 0,65 | 76,78     |
| $H_2O$     | 24,55         | 3,43      |
|            | 714,0         | 100,0     |

Определяем степень полимеризации двуокиси азота.

$$K_2 = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha(1-\alpha)^2 P}{(1-\alpha)\alpha}, \quad (161)$$

где  $2\alpha$  — начальная концентрация двуокиси азота, 0,1031 моли;

$P$  — общее давление, 6 атм;

$\alpha$  — степень полимеризации двуокиси азота.

При  $60^\circ K_2 = 1,47$ .

После подстановки числовых значений вычисляем степень полимеризации двуокиси азота:

$$1,47 = \frac{4 \cdot 0,05155 (1-\alpha)^2 \cdot 6}{(1-\alpha) \cdot 0,05155 \alpha}; \quad \alpha = 0,355.$$

Находим содержание в газе четырехокси и двуокиси азота:

$$N_2O_4 = \frac{73,75 \cdot 0,355}{2} = 13,1 \text{ кгмол};$$

$$NO_2 = 73,75 (1 - 0,355) = 47,55 \text{ кгмол}.$$

Состав газа, поступающего в окислительную колонну:

| Компоненты | кгмол  | % объемн. |
|------------|--------|-----------|
| $NO$       | 18,34  | 2,62      |
| $N_2O_4$   | 13,1   | 1,87      |
| $NO_2$     | 47,55  | 6,78      |
| $O_2$      | 49,23  | 7,04      |
| $H_2O$     | 24,55  | 3,51      |
| $N_2$      | 548,13 | 78,18     |
|            | 700,9  | 100,0     |

Во избежание ухудшения абсорбции двуокиси азота в нитроолеумной колонне необходимо, чтобы в окислителе 4 и доокислителе 5 происходило практически полное окисление окиси азота. При определении наиболее оптимальных соотношений между степенью окисления окиси азота кислородом воздуха в окислителе 4 и степенью окисления окиси азота концентрированной азотной кислотой в доокислителе 5 следует исходить из таких соображений. С увеличением степени окисления окиси азота кислородом воздуха резко увеличиваются размеры колонны, а следовательно, и амортизационные и эксплуатационные расходы. Перенесение же окисления окиси азота в доокислитель увеличивает расход азотной кислоты, переработка которой снова в концентрированную вызывает дополнительные затраты. Это видно из приведенной диаграммы (рис. 43). Для системы, работающей под давлением, оптимальная степень окисления окиси азота кислородом находится в пределах 96 — 97%.

Принимаем диаметр окислительной колонны 2,5 м, расстояние между тарелками — 0,25 м.

Секундный объем поступающего под давлением 6 ата и при температуре 60° газа составляет:

$$V_{\text{газа}} = \frac{700,9 \cdot 22,4 (273 + 60)}{6 \cdot 273 \cdot 3600} = 0,887 \text{ м}^3.$$

Свободный объем между слоем жидкости и первой тарелкой равен

$$V_{\text{св.}} = \frac{\pi D^2 h}{4} = \frac{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 0,25}{4} = 1,22 \text{ м}^3.$$

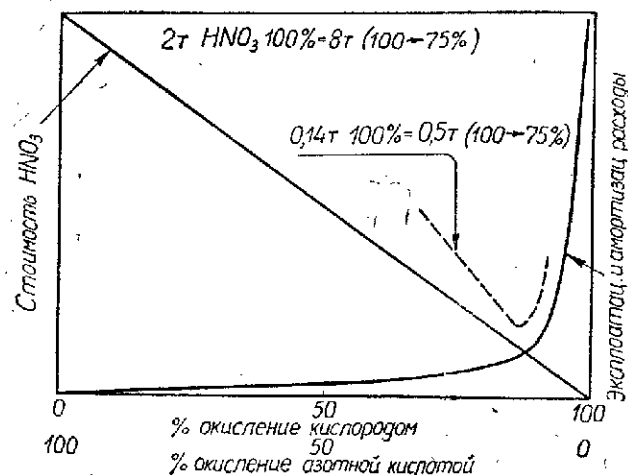


Рис. 43. Изменение расхода концентрированной азотной кислоты, эксплуатационных и амортизационных расходов в зависимости от соотношения между степенью окисления окиси азота кислородом и азотной кислотой.

Время пребывания нитрозного газа в свободном окислительном объеме

$$\tau = \frac{V_{\text{св.}}}{V_{\text{газа}}} = \frac{1,22}{0,887} = 1,38 \text{ сек.}$$

Степень окисления окиси азота при заданных условиях процесса определяем по уравнению (151):

$$Ka^2\tau P^2 = \frac{a}{(\gamma-1)(1-a)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} 2,3 \lg \frac{\gamma(1-a)}{\gamma-a}.$$

Здесь  $2a = 2,62$ ;  $b = 7,04$ ;  $K = 0,00292$ ;

$$P = 6 \text{ ата}; \tau = 1,38 \text{ сек}; \gamma = \frac{b}{a} = \frac{7,04}{1,31} = 5,37.$$

Подставляя числовые значения, получаем

$$0,00292 \cdot 1,31^2 \cdot 1,38 \cdot 6^2 = \frac{a}{(5,37-1)(1-a)} + \frac{1}{(5,37-1)^2} \times \\ \times 2,3 \lg \frac{5,37(1-a)}{5,37-a}.$$

По номограмме (рис. 38) находим по  $\gamma = 5,37$  и  $Ka^2\tau P^2 = 0,248$ ,  $a = 0,55$ , или 55%.

После окисления окиси азота получаем газ следующего состава:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO               | 8,24   | 1,16      |
| NO <sub>2</sub>  | 83,85  | 11,78     |
| O <sub>2</sub>   | 44,18  | 6,25      |
| H <sub>2</sub> O | 24,55  | 3,46      |
| N <sub>2</sub>   | 548,13 | 77,35     |
|                  | 708,95 | 100,0     |

Определяем степень полимеризации двуокиси азота по уравнению (120):

$$1,47 = \frac{4 \cdot 0,0589 (1-a)^2 6}{(1-a \cdot 0,0589) a}; \quad a = 0,38.$$

После полимеризации двуокиси азота получаем газ такого состава:

| Компоненты                    | кгмол  | % объемн. |
|-------------------------------|--------|-----------|
| NO                            | 8,24   | 1,19      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 15,92  | 2,3       |
| NO <sub>2</sub>               | 52,01  | 7,48      |
| O <sub>2</sub>                | 44,18  | 6,4       |
| H <sub>2</sub> O              | 24,55  | 3,54      |
| N <sub>2</sub>                | 548,13 | 79,09     |
|                               | 693,03 | 100,0     |

Определяем температуру газа после окисления и полимеризации окислов азота.

Приход тепла от окисления окиси азота

$$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 + 26\,920 \text{ ккал}; \\ Q_1 = (18,34 - 8,24) \frac{26\,920}{2} = 136\,000 \text{ ккал.}$$

Приход тепла от полимеризации двуокиси азота

$$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 + 13\,600 \text{ ккал}; \\ Q_2 = (15,92 - 13,1) 13\,600 = 38\,400 \text{ ккал.}$$

Общий приход тепла составляет

$$Q = Q_1 + Q_2 = 136\,000 + 38\,400 = 174\,400 \text{ ккал.}$$

Средняя молярная теплоемкость газа равна 7,20 ккал/кгмол × град.

Температура газа перед поступлением на первую тарелку составляет

$$t^\circ = 60 + \Delta t^\circ = 60 + \frac{174\,400}{7,2 \cdot 693,96} = 95^\circ.$$

Определяем равновесную концентрацию кислоты, соприкасающейся с газом на первой тарелке, по уравнению (141). Значение  $K_2$  при 70° находим по уравнению Боденштейна (см. стр. 183):

$$K_2 = 2,72.$$

Парциальное давление окиси азота в начальном газе

$$a = 0,0119 (6 - 0,01) = 0,0714 \text{ атм.}$$

Парциальное давление двуокиси и четырехокси азота в пересчете на  $\text{NO}_2$

$$b + 2c = (0,0748 + 2 \cdot 0,0230) \cdot (6 - 0,01) = 0,725 \text{ атм.}$$

В окислительной колонне желательно вести процесс без поглощения окислов азота. Тогда

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{2,72} + x = 3 \cdot 0,0714 + 0,725 = 0,939$$

и

$$K_1x^3 + \frac{2x^2}{2,72} + x = 0,0714 + 0,725 = 0,796.$$

Из уравнений находим

$$K_1 = 5,02; x = 0,522.$$

Конечное парциальное давление окислов азота

$$P_K = K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 5,02 \cdot 0,522^3 + \frac{2 \cdot 0,522^2}{2,72} + 0,522 = 0,796 \text{ атм.}$$

Этой же величине соответствует и начальное парциальное давление окислов азота. Следовательно  $R = P_K - P_K = 0$ .

Пользуясь диаграммой (рис. 39), по значению  $\lg K_1 = -0,701$  при температуре  $70^\circ$  находим равновесную концентрацию азотной кислоты, равную 57,5%.

В окислительной колонне нитрозные газы в межтарелочном пространстве окисляются и затем при соприкосновении с кислотой на тарелках охлаждаются. На тарелках в жидкости расположены змеевики, по которым проходит охлаждающая вода. По мере прохождения по тарелкам колонны газ окисляется и встречается со все более концентрированной азотной кислотой.

Определяем время, необходимое для окисления окиси азота на 96%. Содержание окиси азота в газе при достижении 96% окисления

$$(8,24 + 83,85)(1 - 0,96) = 3,68 \text{ кгмол.}$$

Следовательно, необходимая степень окисления окиси азота равна

$$\frac{8,24 - 3,68}{8,24} 100 = 55,4\%.$$

Определяем состав газа после окисления окиси азота:

$$\text{NO}_2 \quad 83,85 + 8,24 \cdot 0,554 = 88,41 \text{ кгмол.}$$

$$\text{NO} \quad 8,24 (1 - 0,554) = 3,68 \text{ кгмол.}$$

$$\text{O}_2 \quad 44,18 - \frac{8,24 \cdot 0,554}{2} = 41,91 \text{ кгмол.}$$

Упругость паров над 90-процентной кислотой при  $25^\circ$  (параметры газа на выходе из окислительной колонны) составляет

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,1 \text{ мм рт. ст. и } P_{\text{HNO}_3} = 29,8 \text{ мм рт. ст.}$$

Определяем объем сухих газов на выходе из окислительной колонны:

$$V = 88,41 + 3,68 + 41,91 + 548,13 = 682,12 \text{ кгмол.}$$

Тогда при общем давлении газа 5,8 атм количество паров воды и кислоты в нитрозном газе составит

$$\text{HNO}_3 = \frac{2,1}{760 \cdot 5,8 - 2,1} 682,12 = 0,32 \text{ кгмол.}$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{29,8}{760 \cdot 5,8 - 29,8} 682,12 = 4,64 \text{ кгмол.}$$

Состав газа после окисления и конденсации паров воды:

| Компоненты       | кгмол  | % объемн. |
|------------------|--------|-----------|
| NO               | 3,68   | 0,54      |
| NO <sub>2</sub>  | 88,41  | 12,8      |
| O <sub>2</sub>   | 41,91  | 6,1       |
| H <sub>2</sub> O | 0,32   | 0,05      |
| HNO <sub>3</sub> | 4,64   | 0,68      |
| N <sub>2</sub>   | 548,13 | 79,83     |
|                  | 687,09 | 100,0     |

Определяем степень полимеризации двуокиси азота при  $25^\circ$  ( $K_2 = 0,126$ ):

$$0,126 = \frac{4 \cdot 0,064 (1 - \alpha)^2 5,8}{(1 - \alpha \cdot 0,064) \alpha}; \alpha = 0,755.$$

После полимеризации двуокиси азота получаем

$$\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{88,41 \cdot 0,755}{2} = 33,40 \text{ кгмол.}$$

$$\text{NO}_2 = 88,41 (1 - 0,755) = 21,61 \text{ кгмол.}$$

Состав газа на выходе из колонны:

| Компоненты                    | кгмол  | % объемн. |
|-------------------------------|--------|-----------|
| NO                            | 3,68   | 0,56      |
| NO <sub>2</sub>               | 21,61  | 3,31      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 33,4   | 5,12      |
| O <sub>2</sub>                | 41,91  | 6,43      |
| H <sub>2</sub> O              | 0,32   | 0,05      |
| HNO <sub>3</sub>              | 4,64   | 0,71      |
| N <sub>2</sub>                | 548,13 | 83,82     |
|                               | 653,69 | 100,0     |

Определяем количество сконденсировавшихся из газов паров воды:

$$24,55 - 0,32 = 24,23 \text{ кгмол, или 436 кг.}$$

Определяем объем проходящего через колонну газа (при средней температуре  $45^\circ$  и среднем давлении  $5,9 \text{ атм}$ );

$$V_{\Gamma} = \frac{700,9 + 653,63}{2} \cdot \frac{22,4(273 + 45)}{273 \cdot 5,9 \cdot 3600} = 0,833 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Свободный объем между тарелками при расстоянии между ними  $0,25 \text{ м}$  и высоте слоя жидкости  $0,05 \text{ м}$  составляет

$$V_{\text{св}} = \frac{\pi d^2 h}{4} = \frac{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 0,2}{4} = 0,98 \text{ м}^3.$$

Время пребывания газа между тарелками:

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\Gamma}} = \frac{0,98}{0,833} = 1,17 \text{ сек.}$$

Определяем время, необходимое для окисления окиси азота на  $55,4\%$ , по уравнению (151):

При температуре  $45^\circ$   $K = 0,0036$ ;  $2a = 1,19$ ;  $b = 6,4$ ;  $\gamma =$

$$= \frac{b}{a} = \frac{6,4}{0,595} = 10,75; \alpha = 0,554; P = 5,9 \text{ атм};$$

$$0,0036 \cdot 0,595^2 \cdot \tau \cdot 5,9^2 = \frac{0,554}{(10,75 - 1)(1 - 0,554)} + \frac{1}{(10,75 - 1)^2} 2,3 \lg \frac{10,75(1 - 0,554)}{10,75 - 0,554},$$

откуда  $\tau = 2,72 \text{ сек.}$

Зная общее время пребывания газа в колонне и время пребывания его между двумя смежными тарелками, находим необходимое количество тарелок:

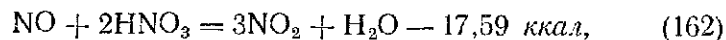
$$n = \frac{\tau_{\text{об}}}{\tau_{\text{т}}} = \frac{2,72}{1,17} = 2,3.$$

Принимаем три тарелки. Вместе с нижней тарелкой получают четыре тарелки. С учетом отбойных тарелок для данного состава исходного газа нужно минимум шесть тарелок. В случае малого содержания кислорода в газе количество тарелок, необходимых для окисления окиси азота, возрастает в несколько раз.

Необходимое число тарелок проверяется по тепловому балансу, причем нужно учитывать возможность размещения холодильных труб на тарелках для отвода тепла реакции.

#### Расчет доокислителя

Равновесие реакции, протекающей в доокислителе:



в случае применения 98-процентной азотной кислоты при  $25^\circ$  не позволяет доводить степень окисления окиси азота при давлении  $6 \text{ атм}$  до  $100\%$ . Если процесс окисления окиси

азота кислородом под давлением выгоден, то при окислении азота азотной кислотой под давлением нельзя достичь полного окисления с точки зрения равновесия реакции.

Для упрощения расчета принимаем, что окись азота окисляется полностью.

Кинетика окисления окиси азота концентрированной азотной кислотой, по данным В. И. Атрощенко и Е. Г. Седашевой, определяется уравнением первого порядка:

$$-\frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = KP_{\text{NO}}. \quad (163)$$

Скорость реакции, как это видно из рис. 44, увеличивается с повышением температуры и концентрации азотной кислоты. Но так как скорость реакции достаточно велика и при обычных температурах, а унос с газом паров азотной кислоты уменьшается при пониженных температурах, то температура  $25^\circ$  является близкой к оптимальной.

Принимаем концентрацию вытекающей кислоты равной  $90\%$ .

Определим количество образующейся по реакции (162) двуокиси азота:

$$3,68 \cdot 3 = 11,04 \text{ кмол.}$$

Согласно этой же реакции, на окисление  $\text{NO}$  расходуется моногидрат азотной кислоты

$$3,68 \cdot 2 = 7,36 \text{ кмол,} \\ \text{или } 7,36 \cdot 63 = 462 \text{ кг.}$$

Расходуется 98-процентной азотной кислоты  $\frac{462}{0,98} = 471,2 \text{ кг}$ , в том числе  $\text{HNO}_3$   $462 \text{ кг}$  и  $\text{H}_2\text{O}$   $9,2 \text{ кг}$ .

По реакции (162) получается воды  $3,68 \cdot 1 = 3,68 \text{ кмол}$ ,  $3,68 \cdot 18 = 66,2 \text{ кг}$ .

Определяем количество паров воды и кислоты, уносимых газами.

Упругость паров над 98-процентной  $\text{HNO}_3$  при  $23^\circ$  составляет  $39 \text{ мм рт. ст.}$  Считая, что пары содержат 98-процентную кислоту, получаем

$$P_{\text{HNO}_3} = 36,4 \text{ мм рт. ст. и } P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,6 \text{ мм рт. ст.}$$

Количество сухого газа составляет

$$653,49 - 0,32 - 4,64 = 648,53 \text{ кмол.}$$

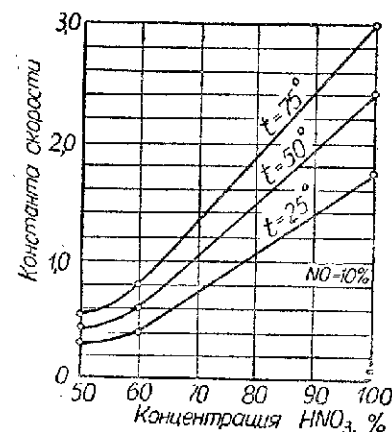


Рис. 44. Значения констант скорости реакции окисления окиси азота концентрированной азотной кислотой.

При общем давлении газа 5,75 *ата* количество паров воды и кислоты в нитрозном газе составляет

$$\text{HNO}_3 = \frac{36,4 \cdot 648,53}{760 \cdot 5,75 - 36,4} = 5,45 \text{ кгмол, или } 343 \text{ кг;}$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{2,6 \cdot 648,53}{760 \cdot 5,75 - 2,6} = 0,39 \text{ кгмол, или } 7 \text{ кг.}$$

Определяем количество испаряющихся паров:

$$\text{HNO}_3 = (5,45 - 4,64) 63 = 51 \text{ кг;}$$

$$\text{H}_2\text{O} = (0,39 - 0,32) 18 = 1,26 \text{ кг.}$$

Выводится из окислительной и доокислительной зон колонны воды

$$436 + 66,2 + 1,26 = 503,46 \text{ кг.}$$

Количество азотной кислоты  $x$ , уходящее с этим количеством воды, при концентрации кислоты 57,5%, находим по уравнению

$$\frac{x \cdot 0,98 \cdot 100}{x + 503,46} = 57,5,$$

откуда  $x = 717$  кг 98-процентной кислоты, или 702,7 кг моногидрата.

Вместе с кислотой, уносимой с нитрозными газами, расход 98-процентной кислоты составляет

$$717 + 350 = 1067 \text{ кг.}$$

Определяем концентрацию кислоты, поступающей в окислительную колонну:

$$\frac{717 \cdot 0,98 - 51,0}{717 + 66,2 - 1,26 - 51,0} 100 = 90,8\%,$$

что близко к принятой нами (90%).

Количество двуокиси азота в газе после доокислителя

$$88,41 + 11,04 = 99,45 \text{ кгмол.}$$

Состав газа на выходе из доокислителя:

| Компоненты           | кгмол  | % объемн. |
|----------------------|--------|-----------|
| $\text{NO}_2$        | 99,45  | 14,3      |
| $\text{HNO}_3$       | 5,45   | 0,79      |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 0,39   | 0,06      |
| $\text{O}_2$         | 41,91  | 6,04      |
| $\text{N}_2$         | 548,13 | 78,81     |
|                      | 695,33 | 100,0     |

Состав газа на выходе из доокислителя после полимеризации при 23°:

| Компоненты             | кгмол  | % объемн. |
|------------------------|--------|-----------|
| $\text{NO}_2$          | 21,45  | 3,27      |
| $\text{N}_2\text{O}_4$ | 39,0   | 5,95      |
| $\text{HNO}_3$         | 5,45   | 0,83      |
| $\text{H}_2\text{O}$   | 0,39   | 0,06      |
| $\text{O}_2$           | 41,91  | 6,38      |
| $\text{N}_2$           | 548,13 | 83,51     |
|                        | 656,33 | 100,0     |

Составляем тепловой баланс доокислителя.

Приход тепла

с азотной кислотой

$$Q_1 = 717 \cdot 0,438 \cdot 25 = 7850 \text{ ккал;}$$

с нитрозными газами

$$Q_2 = 653,69 \cdot 7,1 \cdot 25 = 116\,000 \text{ ккал;}$$

от разбавления азотной кислоты с 98 до 90,8%

$$Q_3 = \frac{717}{63} 1500 = 17\,060 \text{ ккал;}$$

от полимеризации двуокиси азота

$$Q_4 = (39,00 - 33,4) 13\,600 = 76\,100 \text{ ккал.}$$

Общий приход тепла 213210 ккал

Расход тепла

на окисление окиси азота

$$Q_1 = 3,68 \cdot 17\,590 = 64\,800 \text{ ккал;}$$

на испарение азотной кислоты

$$Q_2 = 350 \cdot 115 = 31\,900 \text{ ккал;}$$

тепло, уносимое с нитрозными газами (температура газа обозначена через  $x$ ),

$$Q_3 = 659,33 \cdot 7,1x = 4650x;$$

тепло, уносимое с азотной кислотой

$$Q_4 = (717 - 51) \cdot 0,496 \cdot 205 = 8240 \text{ ккал.}$$

Всего  $104\,940 + 4650x$  ккал.

Приравняв приход расходу, находим температуру газов, выходящих из доокислительной колонны:

$$213\,210 = 104\,940 + 4650x; \quad x = 23,2^\circ,$$

что близко к ранее принятой (23°).

Определяем среднее количество газа, проходящего доокислитель в 1 сек:

$$\frac{656,33 + 653,69}{2} \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273 + 23}{273} \cdot \frac{1}{5,75} = 0,770 \text{ м}^3.$$

Определим время, необходимое для окисления окиси азота. По нашим данным, константу скорости реакции можно определить по уравнениям

$$K_{15^\circ} = 1,43 - 0,033 (100 - C_{\text{HNO}_3}) \text{ см/сек}; \quad (164)$$

$$K_{25^\circ} = 1,76 - 0,0407 (100 - C_{\text{HNO}_3}), \quad \text{»} \quad (165)$$

$$K_{35^\circ} = 2,03 - 0,0467 (100 - C_{\text{HNO}_3}), \quad \text{»} \quad (166)$$

где  $C_{\text{HNO}_3}$  — концентрация азотной кислоты, выраженная в весовых процентах.

Находим значение  $K$  для средней температуры  $24^\circ$ :

$$K_{24^\circ} = 1,73 - 0,04 (100 - C_{\text{HNO}_3});$$

для 98-процентной  $\text{HNO}_3$   $K = 1,73 - 0,04 (100 - 98) = 1,65 \text{ см/сек}$ ; для 90,8-процентной  $\text{HNO}_3$   $K = 1,73 - 0,04 (100 - 90,8) = 0,994 \text{ см/сек}$ .

Средне-логарифмическое значение  $K$  составляет

$$K = \frac{1,65 - 0,994}{2,3 \lg \frac{1,65}{0,994}} = 1,29 \text{ см/сек}.$$

Уравнение скорости реакции следующее:

$$\tau = \frac{\rho}{K} \ln \frac{P^0}{P^\tau}, \quad (167)$$

где  $\rho$  — гидравлический радиус насадки, см.

Линейная скорость газа в свободном сечении колонны равна

$$W = \frac{V_{\text{газа}}}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{0,77 \cdot 4}{3,14 \cdot 2,5^2} = 0,156 \text{ м/сек}.$$

По нашим данным, в ситчатых колоннах при скоростях газа от 0,15 до 0,2 м/сек до 40—50% объема обрабатываемой жидкости занято газом. Принимая средний диаметр пузырька 0,5 см, находим гидравлический радиус  $\rho$ , как отношение свободного объема пузырька к его поверхности, равным 0,05 см.

Принимаем, что окись азота окисляется на 99,9% (практически на 100%). Тогда

$$\tau = \frac{0,05}{1,29} 2,3 \lg \frac{1}{1 - 0,999} = 0,27 \text{ сек}.$$

При данной линейной скорости газа высота слоя раствора на тарелках составляет примерно 80 мм. Линейная скорость газа в растворе при 40% свободного объема раствора составляет:

$$W = \frac{0,156}{0,4} = 0,39 \text{ м/сек}.$$

Определяем время взаимодействия газа с жидкостью:

$$\tau_m = \frac{0,08}{0,39} = 0,205 \text{ сек}.$$

Необходимое число тарелок для доокисления окиси азота определяем из следующего уравнения:

$$n = \frac{\tau_{\text{общ.}}}{\tau_m} = \frac{0,27}{0,205} = 1,3;$$

принимаем две тарелки и ставим еще две отбойные тарелки.

### Расчет рассольного холодильника

В рассольном холодильнике трубчатого типа газ охлаждается холодным рассолом до  $-5^\circ$ . Применение охлаждения газа путем непосредственного соприкосновения его с холодной кислотой на тарелках нецелесообразно, так как в кислоте будет растворяться двуокись азота.

При расчете материального баланса допускаем, что степень полимеризации двуокиси азота и степень конденсации паров воды и кислоты из газа достигает 100%. Тогда четырехокиси азота будет

$$\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{99,45}{2} = 49,725 \text{ кгмол}.$$

Из газа конденсируется

$$\begin{array}{l} \text{HNO}_3 = 5,45 \text{ кгмол, или } 343 \text{ кг;} \\ \text{H}_2\text{O} = 0,39 \quad \text{»} \quad \quad \quad 7 \quad \text{»} \end{array}$$

350 кг

Эта кислота стекает в доокислительную колонну при  $0^\circ$ . Общий расход 98-процентной кислоты, поступающей в доокислитель, составляет

$$1067 - 350 = 717 \text{ кг}.$$

Состав газа на выходе из рассольного холодильника:

| Компоненты             | кгмол  | % объемн. |
|------------------------|--------|-----------|
| $\text{N}_2\text{O}_4$ | 49,72  | 7,78      |
| $\text{O}_2$           | 41,91  | 6,56      |
| $\text{N}_2$           | 548,13 | 85,66     |
|                        | 639,76 | 100,0     |

### Расчет нитроолеумного поглотителя

В нитроолеумном поглотителе двуокись азота поглощается 98-процентной азотной кислотой, причем образуется раствор  $\text{HNO}_3 - \text{NO}_2$ . Принимаем, что потери окислов азота составляют 1% или 0,94 кгмол от общего количества продукции. В нитроолеумных поглотителях поглощается двуокись азота

$$99,45 - 0,94 = 98,51 \text{ кгмол},$$

или, по отношению ко всем поступившим окислам азота,

$$\frac{98,51}{99,45} 100 = 99,05\%.$$

Общее давление паров азотной кислоты и воды над 98-процентной азотной кислотой при 0° составляет 11,8 мм рт. ст.

Определяем количество уносимых паров при общем давлении газа 5,6 ата:

$$\frac{11,8}{760 \cdot 5,6 - 11,8} (548,13 + 41,91 + 0,94) = 1,64 \text{ кгмол},$$

в том числе 1,53 кгмол  $\text{HNO}_3$  и 0,11 кгмол  $\text{H}_2\text{O}$ .

Состав газа на выходе из поглотителя:

| Компоненты           | кгмол  | % объемн. |
|----------------------|--------|-----------|
| $\text{NO}_2$        | 0,94   | 0,16      |
| $\text{HNO}_3$       | 1,53   | 0,26      |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 0,11   | 0,02      |
| $\text{O}_2$         | 41,91  | 7,08      |
| $\text{N}_2$         | 548,13 | 92,48     |
|                      | 592,62 | 100,0     |

На рис. 45 приведены данные об упругости паров над 98-процентным раствором  $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$ .

Общее давление окислов азота в начальном газе  $P_{\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4} = 0,078 \cdot 760 \cdot 5,75 = 340 \text{ мм рт. ст.}$

При таком давлении содержание  $\text{NO}_2$  в растворе может достигнуть 45% (весовых).

И. Р. Кричевский, Н. П. Марков и Н. И. Иоффе приводят следующие данные о растворимости двуокиси азота в 97-процентной азотной кислоте:

|                                                                                                      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Содержание $\text{NO}_2$ в газе,<br>% объемные                                                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   |
| Содержание $\text{NO}_2$ в растворе<br>$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NO}_2$ , % весовые |      |      |      |      |      |      |
| при 0°                                                                                               | 18,0 | 24,4 | 28,8 | 32,4 | 34,6 | 37,2 |
| при -10°                                                                                             | 21,6 | 29,4 | 34,0 | 37,2 | 41,0 | 45,0 |

В заводских условиях 98-процентная азотная кислота при температуре -10° может содержать 28—30%  $\text{NO}_2$ , когда поглощение окислов азота происходит под атмосферным давлением, и 40—45% — под давлением 6 ата. Вследствие того, что равновесие не достигается, содержание  $\text{N}_2\text{O}_4$  в нитроолеуме равно 36%. При этом расход 98-процентной кислоты составляет

$$\frac{98,51 \cdot 46 (100 - 36)}{36} = 8060 \text{ кг},$$

в том числе  $\text{HNO}_3$  7898,8 и  $\text{H}_2\text{O}$  161,2 кг.

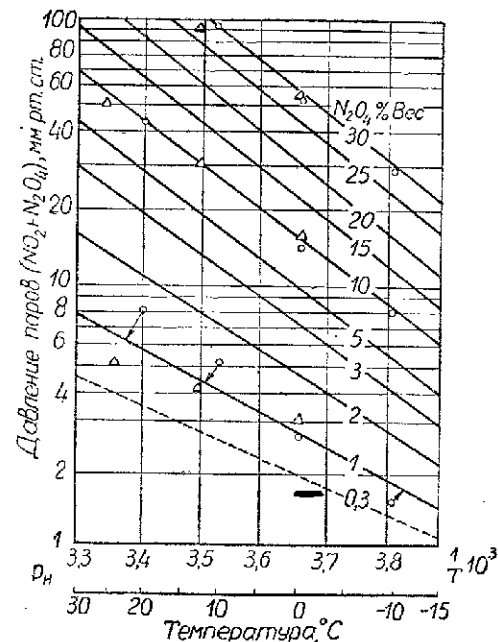


Рис. 45. Упругость паров  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$  над раствором, содержащим 98-процентную азотную кислоту и четырехокись азота.

Чистая, без окислов, 98-процентная азотная кислота, охлажденная до 0°, поступает на верхнюю тарелку. Охлаждение газа и кислоты производится рассолом, циркулирующим по змеевикам, расположенным в жидкости на тарелках.

При учете кислоты, уносимой нитрозными газами, общий расход азотной кислоты составляет

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 &= 7898,8 + 1,53 \cdot 63 = 7995,2 \text{ кг} \\ \text{H}_2\text{O} &= 161,2 + 0,11 \cdot 18 = 163,2 \text{ »} \end{aligned}$$

$$8158,4 \text{ кг}$$

Приводим состав и количество образующегося в поглотительной колонне раствора:

|          |                         |    |
|----------|-------------------------|----|
| $N_2O_4$ | $98,51 \cdot 46 = 4530$ | кг |
| $HNO_3$  | 7898,8                  | »  |
| $H_2O$   | 161,2                   | »  |
|          | <hr/> 12590,0           | кг |

Определяем время, необходимое для поглощения окислов азота. Время поглощения  $NO_2$  концентрированной азотной кислотой можно определять по уравнению

$$\tau = \frac{\rho}{K} \ln \frac{P_g^0 - P_i^*}{P_g^* - P_i^0}, \quad (168)$$

где  $\rho$  — гидравлический радиус насадки, см;

$\tau$  — время соприкосновения газа с жидкостью, сек;

$P_g^0$  и  $P_g^*$  — парциальное давление  $NO_2$  на входе и выходе из абсорбера, мм рт. ст.;

$P_i^0$  и  $P_i^*$  — упругость паров двуокиси азота над раствором в начальный и конечный период, мм рт. ст.;

$K$  — константа скорости, зависящая от температуры, содержания  $NO_2$  в растворе, концентрации кислоты и линейной скорости газа, см/сек.

По данным В. И. Атрощенко и В. М. Каута, зависимость константы скорости от линейной скорости газа —  $W$  (м/сек), температуры  $T$  (°К) и концентрации азотной кислоты  $Z$  (%), не содержащей двуокиси азота, можно рассчитать по уравнению

$$\lg K = 1,655 + 0,3 \lg W - 1,37 \lg T + 0,0149Z. \quad (169)$$

Для 98-процентной кислоты, содержащей растворенную двуокись азота  $x$  (весовые %), при скорости газа  $W = 0,4$  м/сек значение констант скорости реакций определяется по уравнениям

$$\text{при } -10^\circ \lg(0,564 - K) = 0,0251x - 1,018; \quad (170)$$

$$\text{при } 0^\circ \lg(0,812 - K) = 0,0139x - 0,44. \quad (171)$$

Логарифм константы скорости для чистой (без окислов) концентрированной азотной кислоты ( $x = 98\%$ ) при  $W = 0,4$  м/сек и при  $0^\circ$  равен

$$\lg K = 1,655 + 0,3 \lg 0,4 - 1,37 \lg 273 + 0,014 \cdot 98,$$

откуда  $K = 0,455$  см/сек.

При тех же условиях, но при накоплении в растворе  $NO_2$  до 36%, константа скорости равна нулю:

$$\lg(0,812 - K) = 0,0139 \cdot 36 - 0,44; \quad K = 0.$$

Значения констант скорости поглощения двуокиси азота раствором нитроолеума в зависимости от температуры и сте-

пени насыщения нитроолеума  $N_2O_4$  можно найти по диаграмме (рис. 46).

Среднее значение константы скорости

$$K_{\text{ср.}} = \frac{K_1 + K_2}{2} = \frac{0,455}{2} = 0,2275 \text{ см/сек.}$$

Находим далее парциальные давления  $NO_2$ , при общем давлении на входе в поглотитель 5,75 ата и на выходе 5,6 ата:

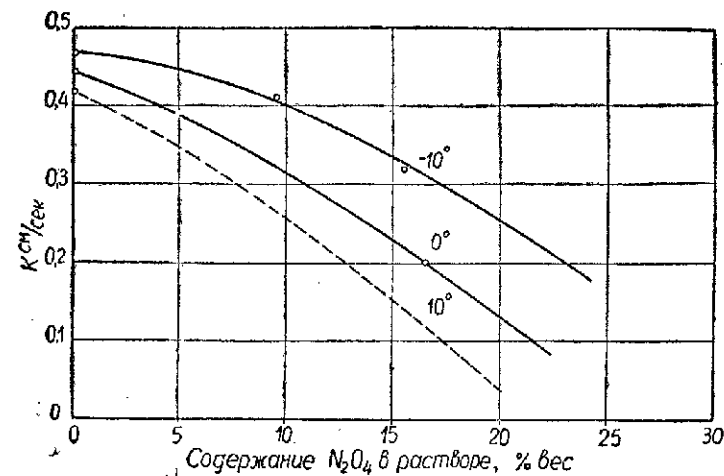


Рис. 46. Значения констант скорости абсорбции двуокиси азота раствором нитроолеума в зависимости от его насыщения.

$$P_g^0 = 5,75 \cdot 760 \cdot 2 \cdot 0,0778 = 681,0 \text{ мм рт. ст.};$$

$$P_g^* = 5,6 \cdot 760 \cdot 2 \cdot 0,0016 = 13,6 \text{ мм рт. ст.};$$

$$P_i^0 \text{ — над чистой } HNO_3 = 1 \text{ мм рт. ст.};$$

$$P_i^* \text{ — над раствором нитроолеума, содержащим } 36\% \text{ } NO_2, = 72 \text{ мм рт. ст.}$$

Значение гидравлического радиуса пузырьков принимаем, как раньше, равным 0,05 см. Тогда время пребывания нитрозного газа в абсорбирующей азотной кислоте, по уравнению (168),

$$\tau = \frac{0,05}{0,2275} 2,3 \lg \frac{681 - 72}{13,6 - 1} = 0,854 \text{ сек.}$$

Время взаимодействия газа с жидкостью на тарелках при линейной скорости газа в растворе 0,39 м/сек, высоте слоя жидкости 50 мм в спокойном состоянии и 80 мм в состоянии барботажа составляет

$$\tau_m = \frac{0,08}{0,39} = 0,205 \text{ сек.}$$

Определяем необходимое число тарелок для поглощения двуокиси азота:

$$n = \frac{\tau_{\text{общ.}}}{\tau_m} = \frac{0,854}{0,205} = 4,16.$$

Принимаем 5 тарелок, но учитывая запас, а также необходимость размещения на тарелках змеевиков, берем 10 тарелок:  $n = 10$ .

Среднее количество проходящего газа составляет

$$\frac{639,765 + 592,62}{2} \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273}{273} \cdot \frac{1}{5,675} = 0,675 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

При линейной скорости газа 0,156 м/сек в свободном объеме колонны (0,39 м/сек в растворе) сечение нитроолеумной колонны составляет

$$S = \frac{V}{W} = \frac{0,675}{0,156} = 4,32 \text{ м}^2.$$

Диаметр колонны равен

$$\frac{\pi D^2}{4} = S = 4,32; \quad D = 2,34 \text{ м.}$$

При расположении первой тарелки на 1 м от дна колонны общая высота нитроолеумной колонны составляет

$$1 + 0,5 \cdot 10 = 6 \text{ м.}$$

Определяем тепловой баланс нитроолеумной колонны.

Приход тепла

от конденсации четырехокси азота

$$Q_1 = 98,51 \cdot 0,5 \cdot 8600 = 424\,500 \text{ ккал,}$$

где 8600 — тепло конденсации четырехокси азота, ккал/кгмол;  
от растворения четырехокси азота в азотной кислоте

$$Q_2 = 12\,590 \cdot 11,10 = 139\,800 \text{ ккал,}$$

где 11,1 — тепло растворения  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ккал на 1 кг раствора нитроолеума.

Общее количество выделяющегося тепла в колонне составляет

$$Q = 424\,500 + 139\,800 = 564\,300 \text{ ккал.}$$

Зная количество выделяющегося тепла и количество циркулирующей жидкости, рассчитываем поверхность змеевиков холодильников, устанавливаемых на тарелках.

Расчет промывной башни

В промывной башне пары азотной кислоты поглощаются водой: 1,53 кгмол  $\text{HNO}_3$  и 0,11 кгмол  $\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{HNO}_3 = 1,53 \cdot 63 = 96,7 \text{ кг}$  и  $\text{H}_2\text{O} = 0,11 \cdot 18 = 1,98 \text{ кг}$ .

С этой кислотой вводится в автоклав количество воды, необходимое для производства концентрированной азотной кислоты. Задаемся количеством воды, равным 108,4 кг (1,98 + 106,38 кг) и проверяем его последующими расчетами.

Концентрация кислоты, вытекающей из промывной башни, равна

$$\frac{96,7}{96,7 + 108,4} 100 = 46,8\%.$$

Промывная башня состоит из двух-трех тарелок колпачкового типа и является верхней частью поглотительной колонны.

Расчет отбелочной колонны

Количество кислоты прямой переработки нитроолеума, поступающей из нитроолеумной колонны, составляет:  $\text{N}_2\text{O}_4$  4530 кг,  $\text{HNO}_3$  7898,8 кг,  $\text{H}_2\text{O}$  161,2 кг, всего 12 590 кг.

В отбелочной колонне разгоняется и раствор нитроолеума, поступающий из автоклава. Считаем, что количество циркулирующей четырехокси азота в 1,75 раза больше количества свежей смеси, подлежащей переработке в азотную кислоту.

Количество раствора, поступающего из автоклава,

$$(4530 - 0,33 \cdot 46) \cdot 0,75 = 3386 \text{ кг,}$$

где  $0,33 \cdot 46 = 15,2 \text{ кг}$  — количество двуокиси азота в продуктивных газах.

Общее количество отгоняемых из колонны окислов азота равно

$$4530 + 3386 = 7916 \text{ кг.}$$

Согласно данным таблицы 32, представленным Л. И. Кузнецовым-Фетисовым, при  $P = 1 \text{ атм}$  температура кипения раствора под нитроолеума, содержащего 36%  $\text{NO}_2$ , составит 33°, и в парах будет находиться 98%  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$  и 2% (весовых)  $\text{HNO}_3$ .

Таблица 32

| Содержание $\text{NO}_2$<br>в растворе,<br>% весовые | Общее давление, мм рт. ст. |                                                                    |                         |                                                                    |
|------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                                                      | 760                        |                                                                    | 600                     |                                                                    |
|                                                      | Температура кипения, °C    | Содержание $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ в парах, % весовые | Температура кипения, °C | Содержание $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ в парах, % весовые |
| 4                                                    | 77                         | 59                                                                 | 67                      | 54                                                                 |
| 8                                                    | 68                         | 80                                                                 | 60                      | 74                                                                 |
| 12                                                   | 62                         | 88                                                                 | 54                      | 84                                                                 |
| 16                                                   | 54                         | 92                                                                 | 49                      | 88                                                                 |
| 20                                                   | 51                         | 93                                                                 | 44                      | 92                                                                 |
| 24                                                   | 46                         | 95                                                                 | 39                      | 93                                                                 |
| 28                                                   | 42                         | 96                                                                 | 35                      | 94                                                                 |
| 32                                                   | 37                         | 97                                                                 | 31                      | 96                                                                 |
| 36                                                   | 33                         | 98                                                                 | 27                      | 97                                                                 |
| 40                                                   | 29                         | 98                                                                 | 23                      | 98                                                                 |
| 44                                                   | 25                         | 99                                                                 | 20                      | 99                                                                 |

В отходящих газах, без учета процесса дефлегмации, содержится

$$\text{HNO}_3 = 7916 \frac{2}{100-2} = 162 \text{ кг.}$$

Выделяющиеся из отбелочной колонны газы после конденсации будут содержать

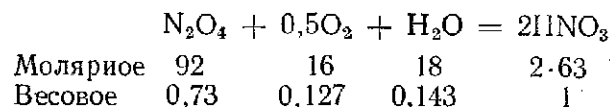
$$\begin{array}{r} \text{NO}_2 - 7916 \text{ кг} \\ \text{HNO}_3 - 162 \text{ »} \\ \hline 8078 \text{ кг} \end{array}$$

Таким образом, жидкость, подлежащая переработке в азотную кислоту, имеет следующий состав (кг):

| Жидкость, поступающая из                   | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Всего     |
|--------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------|
| холодильника-конденсатора . . . . .        | 140              | 420,12           | —                             | 560,12    |
| окислительной и доокислительной колонн . . | 702,7            | 503,46           | —                             | 1206,13   |
| нитроолеумной колонны                      | 162              | —                | 7916                          | 8078,0    |
| промывной колонны . .                      | 96,7             | 109,4            | —                             | 206,1     |
|                                            | 1101,4           | 1032,98          | 7916                          | 10 050,38 |

#### Расчет автоклава

В автоклаве вследствие взаимодействия четырехоксида азота, воды и кислорода получается концентрированная азотная кислота. Соотношение между компонентами реакции следующее:



Из перерабатываемой четырехоксида азота можно получить моногидрата азотной кислоты

$$\frac{126}{92} (4530 - 15,2) = \frac{4514,8}{0,73} = 6183,5 \text{ кг.}$$

Для образования HNO<sub>3</sub> требуется воды

$$\frac{6183,5 \cdot 18}{126} = 884 \text{ кг,}$$

а для получения 98-процентной азотной кислоты

$$(6183,5 + 1101,4) \cdot \frac{2}{98} = 148 \text{ кг.}$$

Всего требуется воды

$$884 + 148 = 1032 \text{ кг.}$$

Воду вводим из промывной башни в количестве

$$1032 - 420,12 - 503,48 = 108,4 \text{ кг.}$$

В автоклаве получается кислоты

$$6183,5 + 1101,4 = 7284,9 \text{ кг.}$$

Для смещения равновесия реакции в сторону образования азотной кислоты, а также для увеличения скорости реакции необходимо, чтобы в смеси, поступающей в автоклав, был избыток четырехоксида азота.

На рис. 47 приведены полученные В. И. Атрошенко и В. Т. Ефимовым данные о скорости образования концентри-

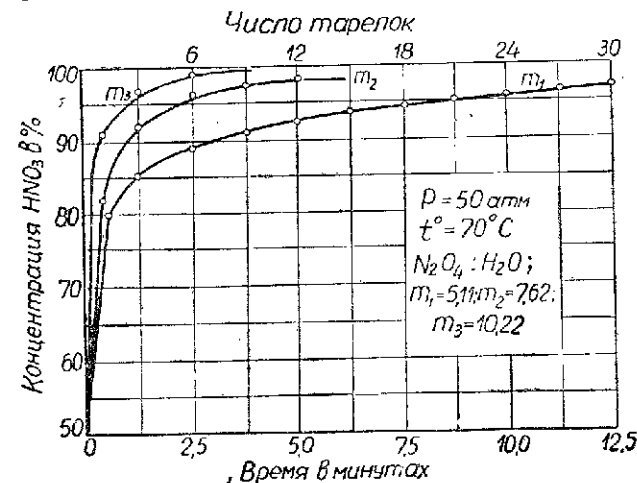


Рис. 47. Скорость образования азотной кислоты в зависимости от избытка четырехоксида азота в нитроолеуме.

рованной азотной кислоты в зависимости от избытка в нитроолеуме четырехоксида азота. Как видно из кривых, с увеличением отношения N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O от 5,11 до 7,62 и 10,22 скорость реакции значительно увеличивается.

Практически необходимый избыток четырехоксида азота определяется расходами, связанными с переработкой нитроолеума в автоклаве и с отгонкой из автоклавной кислоты избыточной четырехоксида азота и ее конденсацией. Принимаем, что избыток четырехоксида азота должен практически превышать стехиометрический расчет в 1,75 раза.

Тогда количество добавочно вводимой в автоклав четырехоксида азота составит

$$(4530 - 15,2) \cdot 0,75 = 3386 \text{ кг.}$$

Общее количество четырехоксида азота, поступающей в автоклав, равно

$$4530 + 3386 = 7916 \text{ кг.}$$

Состав смеси, поступающей в автоклав:

| Компоненты                    | кг       | % весовые |
|-------------------------------|----------|-----------|
| HNO <sub>3</sub>              | 1101,4   | 11,1      |
| H <sub>2</sub> O              | 1032,0   | 10,3      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 7916,0   | 78,6      |
|                               | 10 049,4 | 100,0     |

На реакцию окисления четырехоксида азота до азотной кислоты требуется кислорода  $(4530 - 15,2) \frac{16}{92} = 784,7$  кг, или 548 м<sup>3</sup>, что в пересчете на 98-процентный кислород составляет 560 м<sup>3</sup>.

В автоклаве поглощается 784,7 кг кислорода и выделяется в газовую фазу с продувочными газами 15,2 кг двуоксида азота:

$$10 049,4 + 784,7 - 15,2 = 10 818,9 \text{ кг.}$$

Состав жидкости после реакции:

| Компоненты                    | кг       | % весовые |
|-------------------------------|----------|-----------|
| HNO <sub>3</sub>              | 7284,9   | 67,3      |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 3386,0   | 31,3      |
| H <sub>2</sub> O              | 1480,0   | 1,4       |
|                               | 10 818,9 | 100,0     |

Для расчетов принимаем автоклав непрерывного действия тарельчатого или ситчатого типа.

Скорость реакции определяем по уравнению

$$-\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = KC_{\text{NO}_2}^2 C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (172)$$

или в интегральной форме:

$$\tau = \frac{1}{K(a-b)^2} \left[ \ln \frac{1 - \frac{b}{a} \alpha}{1 - \alpha} - \frac{(a-b)\alpha}{\left(\frac{a}{b} - \alpha\right)a} \right], \quad (173)$$

где  $2a$  — начальная концентрация NO<sub>2</sub> в растворе, гмол/л;  
 $b$  — начальная концентрация H<sub>2</sub>O в растворе, гмол/л;  
 $\alpha$  — степень превращения H<sub>2</sub>O в HNO<sub>3</sub>, доли единицы;  
 $\tau$  — время, мин;  
 $K$  — константа скорости реакции.

Константу скорости реакции можно определять по диаграмме (рис. 48) в зависимости от температуры и давления или по уравнениям

$$\text{при } 50^\circ K 10^3 = 0,18P - 1,2; \quad (174)$$

$$\text{» } 70^\circ K 10^3 = 0,18P - 0,3; \quad (175)$$

$$\text{» } 90^\circ K 10^3 = 0,18P + 6,12. \quad (176)$$

Задаваясь температурой 70° и давлением 50 атм, найдем  $K$

$$K 10^3 = 0,18 \cdot 50 - 0,3; K = 0,0087.$$

Количество молей NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в начальной смеси составляет

$$\text{NO}_2 = \frac{7917 \cdot 1000}{46} = 172 000;$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1032 \cdot 1000}{18} = 57 400.$$

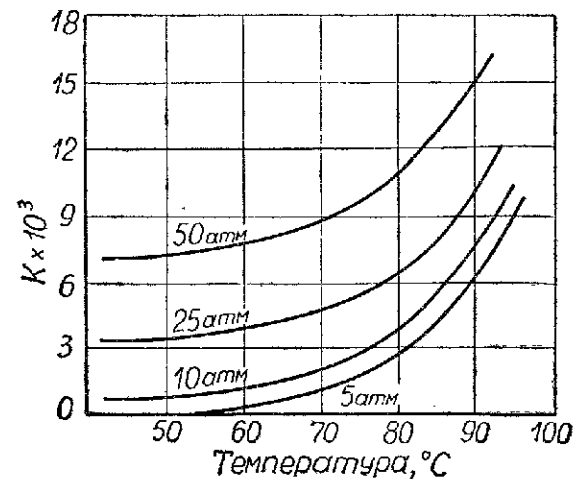


Рис. 48. Константы скорости реакции взаимодействия четырехоксида азота, воды и кислоты с образованием концентрированной азотной кислоты.

При удельном весе раствора 1,5 кг/л общее количество раствора

$$\frac{10 049,4}{1,5} = 6710 \text{ л.}$$

$$\text{Тогда } 2a = \frac{172 000}{6710} = 25,7; a = 12,85 \text{ мол/л,}$$

$$b = \frac{57400}{6710} = 8,56 \text{ мол/л;}$$

$$\alpha = \frac{1033 - 149}{1033} = 0,855;$$

$$\tau = \frac{1}{0,0087 (12,85 - 8,56)^2} \left[ 2,3 \lg \frac{1 - \frac{8,56}{12,85} \cdot 0,855}{1 - 0,855} - \frac{(12,85 - 8,56) 0,855}{\left(\frac{12,85}{8,56} - 0,855\right) 12,85} \right] = 4,1 \text{ мин.}$$

Принимаем  $\tau = 5$  мин.

Согласно кривым рис. 47, при заданных условиях для получения концентрированной азотной кислоты необходимо 12 тарелок. Принимаем внутренний диаметр автоклава 0,94 м, диаметр барботажного колпака (всего три колпака) — 0,22 м, диаметр концентрической трубы для подачи кислорода и выдачи продукции — 0,14 м, получаем, что свободное сечение слоя жидкости на тарелке равно

$$S = \frac{3,14 \cdot 0,94^2}{4} - 3 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,22^2}{4} - \frac{3,14 \cdot 0,14^2}{4} = 0,565 \text{ м}^2.$$

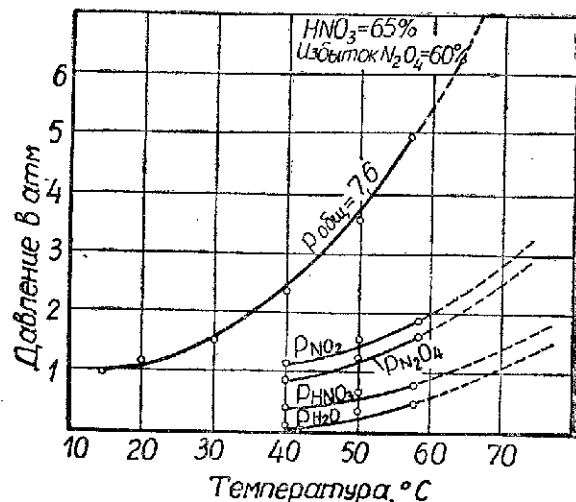


Рис. 49. Упругость паров над нитроолеумом в зависимости от температуры.

Определяем, что среднее количество жидкости, проходящей через автоклав в 1 мин., равно

$$\frac{10\,066,2 + 10\,850,9}{2} \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{1}{1,5} \cdot \frac{1}{60} = 0,116 \text{ м}^3.$$

Если считать, что реакция заканчивается в течение 5 минут, количество раствора, пребывающего в автоклаве, должно составлять

$$V_{\text{общ}} = V_{\text{мин}} \cdot \tau = 0,116 \cdot 5 = 0,58 \text{ м}^3.$$

При 12 тарелках в автоклаве высота слоя жидкости на каждой тарелке будет  $\frac{0,58}{0,565 \cdot 12} = 0,087 \text{ м}$ , принимаем 0,1 м. Переливные стаканы ставим такой же высоты. Высота рабочей части автоклава составляет 8,5 м.

Определяем состав газа, выходящего из автоклава. По сравнению с теоретически необходимым избыточное количество кислорода составляет 208 м<sup>3</sup> (98% кислорода), всего кислорода в автоклаве будет 208 + 560 = 768 м<sup>3</sup>.

Унос паров N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O определяем по упругости паров над входящим в автоклав нитроолеумом, содержащим 65-процентную азотную кислоту и четырехокись азота в количестве 160% от теоретически необходимого (рис. 49).

При 70° давление паров, найденное путем экстраполяции, составляет

$$P_{\text{NO}_2} = 2,9 \text{ ата}; \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2,5 \text{ ата}; \quad P_{\text{HNO}_3} = 1,2 \text{ ата}; \\ P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ ата}; \quad P_{\text{общ}} = 7,6 \text{ ата}.$$

Количество продуваемого кислорода

$$768 - 548 = 220 \text{ м}^3.$$

Парциальное давление кислорода и азота при общем давлении 50 ата

$$50 - 7,6 = 42,4 \text{ ата}.$$

В дефлегматор поступают окислы азота и пары азотной кислоты в следующих количествах:

$$\text{NO}_2 = 220 \frac{2,9}{42,4} = 15,1 \text{ м}^3;$$

$$\text{N}_2\text{O}_4 = 220 \frac{2,5}{42,4} = 13,0 \text{ м}^3;$$

$$\text{HNO}_3 = 220 \frac{1,2}{42,4} = 6,3 \text{ м}^3;$$

$$\text{H}_2\text{O} = 220 \frac{1}{42,4} = 5,2 \text{ м}^3;$$

Состав продувочного газа:

| Компоненты                      | м <sup>3</sup> | P, ата |
|---------------------------------|----------------|--------|
| O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> | 220            | 42,4   |
| NO <sub>2</sub>                 | 15,1           | 2,9    |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 13,0           | 2,5    |
| HNO <sub>3</sub>                | 6,3            | 1,2    |
| H <sub>2</sub> O                | 5,2            | 1,0    |
|                                 | 259,6          | 50     |

После охлаждения газа в дефлегматоре до +20° жидкость стекает обратно в автоклав, а продувочные газы поступают в систему после компрессора.

Уточним состав газов, выходящих из дефлегматора.

При 20° упругость паров окислов азота составляет P<sub>общ.</sub> = 0,983 атм; P<sub>NO<sub>2</sub></sub> = 0,275 ата; P<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> = 0,708 ата. В продувочных газах содержится

$$\text{NO}_2 = \frac{0,275}{50 - 0,983} 220 = 1,24 \text{ м}^3;$$

$$\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{0,708}{60 - 0,983} 220 = 3,17 \text{ м}^3.$$

Всего в пересчете на NO<sub>2</sub>: 1,24 + 2 · 3,17 = 7,56 м<sup>3</sup>, что близко к данным предыдущего расчета (7,3 м<sup>3</sup>).

Из дефлегматора обратно в автоклав возвращается газ состава:

| Компоненты                                         | м <sup>3</sup> | кг   |
|----------------------------------------------------|----------------|------|
| NO <sub>2</sub> = 15,1 — 1,24 = 13,86              |                | 28,4 |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> = 13,0 — 3,17 = 9,83 |                | 40,3 |
| HNO <sub>3</sub> = 6,30                            |                | 17,7 |
| H <sub>2</sub> O = 5,20                            |                | 4,2  |
|                                                    | 35,19          | 90,6 |

#### Тепловой баланс автоклава

##### Приход тепла

с сырой смесью при 0°

$$Q_1 = 0;$$

с кислородом при 20°

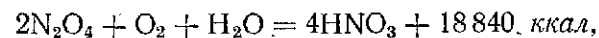
$$Q_2 = \frac{768}{22,4} \cdot 7,07 \cdot 20 = 4850 \text{ ккал};$$

с флегмой из дефлегматора при 20°

$$Q_3 = 90,6 \cdot 0,5 = 900 \text{ ккал},$$

где 0,5 — теплоемкость флегмы в ккал/кг·град;

от реакции



$$Q_4 = \frac{4514,8}{92} \cdot \frac{18840}{2} = 453000 \text{ ккал}.$$

Общий приход тепла составляет

$$Q = 4850 + 900 + 453000 = 458750 \text{ ккал}.$$

##### Расход тепла

на испарение газов, уходящих с продувочными газами

$$Q_1 = \frac{15,1 \cdot 46}{22,4} \cdot \frac{15,7}{2} + \frac{13,0 \cdot 92}{22,4} \cdot 93,5 + \frac{6,3 \cdot 63}{22,4} \cdot 115 + \frac{5,2 \cdot 18}{22,4} \cdot 597 = 9760 \text{ ккал},$$

где  $\frac{15,7}{2}$  — тепло выделения NO<sub>2</sub> из раствора, ккал/кг;

93,5 — тепло испарения N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ккал/кг;

115 — тепло испарения HNO<sub>3</sub>, ккал/кг;

597 — тепло испарения H<sub>2</sub>O, ккал/кг;

на диссоциацию N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на 62%

$$Q_2 = \frac{13,0}{22,4} \cdot 0,62 \cdot 13600 = 4900 \text{ ккал};$$

с продувочными газами

$$Q_3 = \frac{259,6}{22,4} \cdot 7,3 \cdot 70^\circ = 5920 \text{ ккал},$$

где 7,3 — теплоемкость газа, ккал/мол·град;

с выводимым нитроолеумом

$$Q_4 = [(7299,2 + 148) \cdot 0,444 + 3386 \cdot 0,477] 70 = 345000 \text{ ккал},$$

где 0,444 — теплоемкость 98-процентной HNO<sub>3</sub>, ккал/кг·град;  
0,477 — теплоемкость N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ккал/кг·град.

Общий расход тепла равен

$$Q = 4900 + 9760 + 5920 + 345000 = 365580 \text{ ккал}.$$

Разность между приходом и расходом тепла

$$458750 - 365580 = 93170 \text{ ккал}.$$

Это количество тепла идет на потери в окружающую среду. Путем увеличения избытка N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в автоклавном растворе можно добиться снижения температуры его ниже принятой.

#### РАСЧЕТ ОТБЕЛОЧНОЙ КОЛОННЫ

В отбелочную колонну поступает раствор следующего состава:

| Компоненты                    | Со свежим раствором, кг | С циркуляционным раствором, кг | Всего, кг |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------|
| HNO <sub>3</sub>              | 7898,8                  | 7284,9                         | 15183,7   |
| H <sub>2</sub> O              | 161,2                   | 148,0                          | 309,2     |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 4530,0                  | 3386,0                         | 7916,0    |
|                               | 12590,0                 | 10818,9                        | 23408,9   |

Состав отгонной части раствора:

| Компоненты       | кг   | % весовые |
|------------------|------|-----------|
| NO <sub>2</sub>  | 7916 | 98        |
| HNO <sub>3</sub> | 162  | 2         |
|                  | 8078 | 100       |

Состав полученной в отбелочной колонне кислоты:

| Компоненты       | кг      | % весовые |
|------------------|---------|-----------|
| HNO <sub>3</sub> | 15021,7 | 98        |
| H <sub>2</sub> O | 309,2   | 2         |
|                  | 15330,9 | 100       |

Распределение кислоты (кг):

|                                                           |         |
|-----------------------------------------------------------|---------|
| На доокисление окиси азота                                | 471,2   |
| На закрепление азотной кислоты в доокислителе             | 717,0   |
| На поглощение NO <sub>2</sub> в нитроолеумном поглотителе | 8158,4  |
| Продукция                                                 | 5981,1  |
|                                                           | 15327,7 |

Расхождение 3,2 кг.

Определяем тепловой баланс отбелочной колонны.

### Приход тепла

с свежим нитроолеумом при  $0^\circ$

$$Q_1 = 0;$$

с автоклавным нитроолеумом при  $60^\circ$

$$Q_2 = 10\,818,9 \cdot 0,45 \cdot 60 = 292\,000 \text{ ккал};$$

с водяным паром  $Q_3$ , количество которого рассчитываем ниже.

Общий приход тепла равен

$$292\,000 + Q_3.$$

### Расход тепла

на выделение  $N_2O_4$  из раствора

$$Q_1 = 23\,408,9 \cdot 10,27 = 240\,500 \text{ ккал};$$

на испарение четырехоксида азота и азотной кислоты

$$Q_2 = 7918 \cdot 93,5 + 162 \cdot 115 = 759\,600 \text{ ккал};$$

на диссоциацию  $N_2O_4$  при температуре выходящих паров в  $33^\circ$  и степени диссоциации, равной 25%

$$Q_3 = 7918 \cdot 0,25 \cdot \frac{13\,600}{2} = 293\,000 \text{ ккал};$$

с отогнанными газами при  $33^\circ$

$$Q_4 = 7918 \cdot 0,13 \cdot 33 + 162 \cdot 0,2 \cdot 33 = 35\,070 \text{ ккал};$$

с отбеленной кислотой при  $86^\circ$

$$Q_5 = 15\,330,9 \cdot 0,47 \cdot 86 = 620\,000 \text{ ккал}.$$

Общий расход тепла составляет

$$Q = 240\,500 + 759\,600 + 293\,000 + 35\,070 + 620\,000 = 1\,948\,170 \text{ ккал}.$$

Количество тепла, приносимое паром, определяем из теплового баланса по разности

$$292\,000 + Q_3 = 1\,948\,170; \quad Q_3 = 1\,656\,170 \text{ ккал}.$$

Расход пара

$$W = \frac{1\,656\,170}{531} = 3120 \text{ кг},$$

где 531 — тепло конденсации пара, ккал/кг.

Определяем количество тарелок в отбелочной колонне.

Соотношение содержания  $NO_2$  в паровой и жидкой фазах при атмосферном давлении, по данным Л. И. Кузнецова-Фетисова, представлено на рис. 50.

Общее содержание  $NO_2$  в поступающем растворе составляет 33,8% весовых. В молярных процентах это равно  $x_p = 39,1\%$ . Содержание  $NO_2$  в парах составляет 98% весовых, а в молярных процентах это равно  $x_n = 98,5\%$ .

Содержание  $NO_2$  в отходящей из колонны кислоте примем равным нулю. Свежий раствор вводится в колонну выше циркулирующего раствора. Так как он имеет более низкую температуру, чем циркулирующий, то можно получить флегму, значительно обогащенную двуокисью азота. Поэтому отбелочную колонну рассчитывают как одноклонного типа колонну без дефлегматора.

Наноса на рис. 50 рабочую линию, находим, что теоретически требуется 6 тарелок. Практическое же число тарелок составляет 12—18.

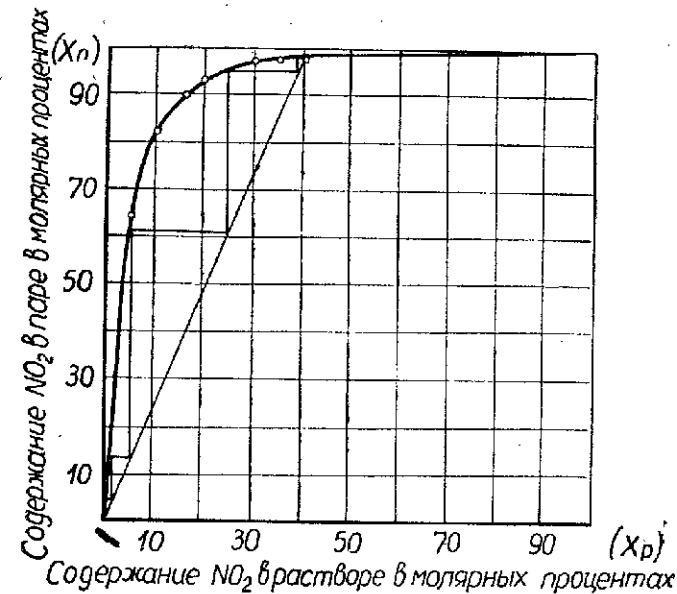


Рис. 50. Соотношение между содержанием  $NO_2$  в паровой и жидкой фазах в нитроолеуме при атмосферном давлении.

Нагрев жидкости в отбелочной колонне производят через паровую рубашку. Общая поверхность ее определяется по тепловой нагрузке. Соотношение между диаметром и высотой отбелочной колонны выбираем из конструктивных соображений.

Для разгонки всего нитроолеума ставим 4 отбелочные колонны. Тогда тепловая нагрузка одной колонны

$$Q = \frac{1\,656\,170}{4} = 414\,040 \text{ ккал}.$$

Принимаем диаметр колонны равным 450 мм и диаметр рубашки — 520 мм. Коэффициент теплоотдачи от кипящего нитроолеума составляет практически около  $2500 \text{ ккал/м}^2 \times$

× град. час. Коэффициент теплоотдачи для конденсирующегося пара в рубашке составляет около 5000 ккал/м² · град. час. Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{2500} + \frac{0,008}{175} + \frac{1}{5000}} = 1560 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{град. час.}$$

где 0,008 — толщина стенки колонны, м;

175 — коэффициент теплопроводности алюминия, ккал/м × час. град °С.

Средняя разность температур:

$$\text{Пар } 112,7^\circ \leftarrow 112,7^\circ$$

$$\text{Нитроолеум } 33^\circ \rightarrow 86^\circ \quad \Delta t = 48,5^\circ.$$

Необходимая поверхность равна

$$\frac{414\,040}{1560 \cdot 48,5} = 5,5 \text{ м}^2.$$

Тогда высота греющей части колонны  $l$  составит

$$\pi D l = 5,5; \quad 3,14 \cdot 0,45 l = 5,5 \text{ м,}$$

откуда  $l = 3,9 \text{ м}$ . Общая высота отбелочной колонны — 6 м.

Для охлаждения выделяющихся окислов азота после отбелочной колонны ставят водяной холодильник и рассольный конденсатор. Для охлаждения получаемой кислоты ставят водяной холодильник. Их расчет производится аналогично приведенным выше расчетам холодильников.

## ЛИТЕРАТУРА

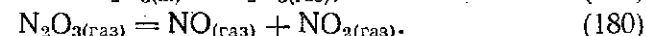
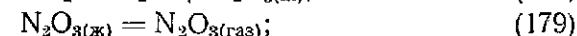
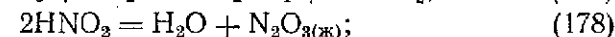
- В. И. Атрощенко и С. И. Каргин. Технология азотной кислоты. Госхимиздат, 1949.  
С. И. Каргин, С. П. Петухов, И. С. Митропольский. Производство азотной кислоты. Госхимиздат, 1949.  
В. И. Атрощенко и В. М. Каут. «Журн. прикл. химии», т. XXXI, 352 (1958).  
В. И. Атрощенко и В. Т. Ефимов. «Укр. хим. журнал», т. XXIII, 5, 675 (1957).  
В. И. Атрощенко и Е. Г. Седашева. Труды ХПИ, т. XXVI, 6, 53 (1959).  
В. И. Атрощенко и А. Р. Ястребенецкий. «Журн. прикл. химии», т. XXVI, 3, 251 (1953).  
H. Franck, W. Schirmer. Z. Elektrochem. 54, 254 (1950).

## ГЛАВА XII

### РАСЧЕТ ДЕНИТРАТОРА НИТРОЗЫ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОКИСЛОВ АЗОТА

Комбинированный способ получения азотной и серной кислот основан на поглощении серной кислотой окислов азота малой концентрации и последующем разложении полученной нитрозы. При этом получают концентрированные окислы азота, легко перерабатываемые в азотную кислоту высокой концентрации.

Процесс денитрации представляется следующими реакциями:



Денитрацию нитрозы производят термическим способом, т. е. нагревом через стенку или острым паром, либо комбинированием этих способов. Характерной особенностью денитрации нитрозы нагревом через стенку является возможность получения относительно сухих окислов азота высокой концентрации без значительного изменения концентрации серной кислоты. Денитрация нитрозы этим способом может быть осуществлена на практике в аппаратах пленочного типа. Нагрев нитрозы наиболее удобно проводить глухим паром. Возможно также применение аппаратов тарельчатого типа с нагревом нитрозы на каждой тарелке (типа колонны для абсорбции окислов азота под давлением).

Так как при снижении содержания окислов азота в нитрозе скорость денитрации резко уменьшается, что приводит к увеличению размеров аппаратов, целесообразно проводить частичную денитрацию (при температуре порядка 170—190°) с последующим донасыщением полученной слабой нитрозы окислами азота в абсорберах.

Денитрация нитрозы острым паром протекает с большей скоростью, чем денитрация нагревом через стенку. Причиной

этого является разбавление серной кислоты и связанное с ним повышение температуры, уменьшение парциального давления окислов азота в газовой фазе и турбулизация жидкой фазы. Денитрацию нитрозы этим способом лучше всего производить в барботажных аппаратах типа колонн для концентрирования слабой азотной кислоты. Скорость денитрации зависит от гидродинамических условий, состава и температуры нитрозов.

Скорость денитрации нитрозов можно выразить общим уравнением:

$$G = KFC_{N_2O_3}^n C_{H_2SO_4}^m \tau, \quad (181)$$

где  $G$  — количество выделившихся окислов азота, кг;  
 $K$  — константа скорости денитрации;  
 $F$  — поверхность денитрации,  $m^2$ ;  
 $C_{N_2O_3}$  и  $C_{H_2SO_4}$  — средние концентрации окислов азота и серной кислоты в нитрозе, доли моля;  
 $\tau$  — время денитрации, часы.

При денитрации нитрозы путем нагрева ее через стенку, если начальное содержание серной кислоты в исходной нитрозе колеблется в пределах 79—82%, показатели степени имеют значения:

$$n = 2; \quad m = -8,5.$$

При денитрации нитрозы острым паром в условиях, когда концентрация серной кислоты в нитрозе снижается до 68—72%, показатели степени имеют значения:

$$n = 1; \quad m = -10.$$

Зависимость констант скорости денитрации нитрозы от температуры можно представить следующими уравнениями:

при денитрации в аппаратах поверхностного типа и нагреве нитрозы через стенку

$$\lg K = 5,18 - \frac{2460}{T}; \quad (182)$$

при денитрации паром в аппаратах плесочного типа с дополнительным нагревом нитрозы через стенку

$$\lg K = 0,81 - \frac{382,3}{T}. \quad (183)$$

В этих формулах  $K$  выражено в  $кг/м^2 \cdot час$ .

При денитрации нитрозы с помощью острого пара в колонне барботажного типа при постоянном разбавлении серной кислоты от 79—80% до 68—70% время денитрации связано со степенью денитрации уравнением

$$\tau = \frac{1}{K_1} \lg \frac{1}{1-\alpha}, \quad (184)$$

где  $\tau$  — время, мин;

$\alpha$  — степень денитрации нитрозы в долях единицы;

$K_1$  — константа скорости денитрации,  $мин^{-1}$ .

Константа скорости денитрации нитрозы в зависимости от температуры для указанных условий выражается уравнением:

$$\lg K_1 = 9,045 - \frac{3700}{T}. \quad (185)$$

Скорость денитрации нитрозы в зависимости от гидродинамических условий выражается приведенными ниже уравнениями.

При денитрации острым паром в насадочных аппаратах

$$Nu_{жс} = AR_{жс}^{0,8} Pr_{жс}^2, \quad (186)$$

где  $A = (12,5094 + 0,079t - 0,33C_{H_2SO_4} + 0,5C_{N_2O_3}) 10^{-7}$ .

При денитрации в барботажных аппаратах

$$Nu_{жс} = BR_{жс}, \quad (187)$$

где  $B = 17t - 1290$ , при интенсивности орошения  $4,3 м^3/м^2 \cdot час$ ;

$B = 17t - 656$ , при интенсивности орошения  $8,2—8,3 м^3/м^2 \cdot час$ .

В этих формулах приняты обозначения:

$t$  — температура нитрозы;

$C_{H_2SO_4}$  и  $C_{N_2O_3}$  — начальное содержание серной кислоты и окислов азота в исходной нитрозе, %;

$$Re_{жс} = \frac{4W_{жс}}{fg_{жс}}; \quad Pr_{жс} = \frac{3600\mu_{жс}g}{D\gamma}; \quad Nu_{жс} = \frac{Kd_{экр.}}{D\gamma},$$

где  $W_{жс}$  — весовая скорость жидкости,  $кг/м^2 \cdot сек$ ;

$f$  — удельная поверхность насадки,  $м^2/м^3$ ;

$g$  — ускорение силы тяжести,  $м/сек^2$ ;

$\mu_{жс}$  — вязкость жидкости,  $кг/сек \cdot м^2$ ;

$D$  — коэффициент диффузии,  $м^2/час$ ;

$\gamma$  — удельный вес жидкости,  $кг/м^3$ ;

$K$  — константа скорости денитрации,  $кг/м^2 \cdot час$ ;

$d_{экр.}$  — эквивалентный диаметр аппарата,  $м$ .

#### РАСЧЕТ ДЕНИТРАТОРА НИТРОЗЫ БАРБОТАЖНОГО ТИПА

Для расчета примем диаметр денитрационной колонны 1000 мм, высоту царг 360 мм, диаметр колпака 660 мм, толщину слоя жидкости, находящейся на тарелке, — 50 мм (рис. 51).

Состав нитрозы:  $N_2O_3$  — 7,5%;  $H_2SO_4$  — 74,0%;  $H_2O$  — 18,5%;  $H_2SO_4$  исходная — 80%.

Пар подается перегретым до  $250^\circ$  под давлением 2 атм. Температура нитрозы  $30^\circ$ . Оптимальная температура выходящих из денитратора нитрозных газов  $80^\circ$ . При этой температуре будет минимальным унос паров воды. Температура выходящей серной кислоты 70—68-процентной концентрации  $162^\circ$ .

Примем для производственной колонны нагрузку по  $N_2O_3$  равной  $25\text{ т}$  в сутки или  $1,042\text{ т}$  в час. Тогда расход нитрозы составит

$$\frac{1,042}{0,075} = 13,89\text{ т/час.}$$

Расход пара определим из материально-теплого баланса колонны.

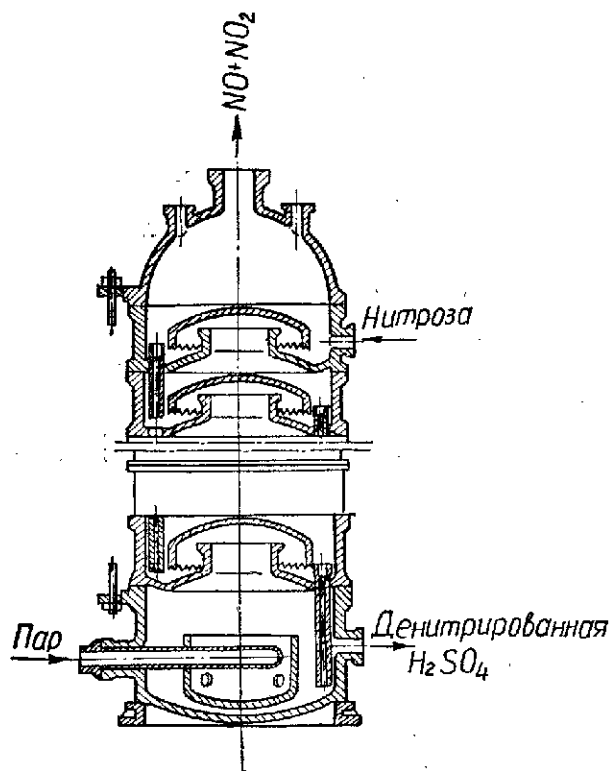


Рис. 51. Денистратор для разложения нитрозы острым паром.

Приход тепла с нитрозой

$$Q_1 = mct = 13,89 \cdot 1000 \cdot 0,442 \cdot 30 = 184\,200\text{ ккал,}$$

где  $0,442$  — теплоемкость нитрозы,  $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$ .

Приход тепла с паром

$$Q_2 = x(i - t) = x(710 - 30) = 680x\text{ ккал,}$$

где  $x$  — расход пара,  $\text{кг}$ ;

$710$  — теплосодержание паров,  $\text{ккал/кг}$ .

Приход тепла от разбавления кислоты

$$Q_3 = mq_{H_2SO_4},$$

где  $m$  — количество моногидрата серной кислоты,  $\text{кг}$ ;  
 $q_{H_2SO_4}$  — теплота разбавления кислоты,  $\text{ккал/кг}$ ;

$$m = 13,89 \cdot 1000 \cdot 0,74 = 10\,340\text{ кг};$$

$$q_{H_2SO_4} = 272 \left[ \frac{100 - a_k}{150 - a_k} - \frac{100 - a_n}{150 - a_n} \right],$$

где  $a_k$  и  $a_n$  — концентрации конечной и начальной серной кислоты, %.

Примем, что концентрация вытекающей кислоты из колонны составляет  $70\%$ , тогда

$$q_{H_2SO_4} = 272 \left[ \frac{100 - 70}{150 - 70} - \frac{100 - 80}{150 - 80} \right] = 24,4\text{ ккал/кг};$$

$$Q_3 = 10\,340 \cdot 24,4 = 252\,000\text{ ккал.}$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{пр.}} = 184\,200 + 680x + 252\,000 = 680x + 436\,200\text{ ккал.}$$

Расход тепла с вытекающей кислотой составляет

$$Q'_1 = mct.$$

$$m = 10\,340 + (13,89 \cdot 1000 \cdot 0,185) + x = 10\,340 + 2560 + x\text{ кг};$$

$c$  — теплоемкость  $70\%$ -процентной серной кислоты, равная  $0,4894\text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$ ;

$$Q'_1 = (10\,340 + 2560 + x) 0,4894 \cdot 162 = 79,2x + 1\,024\,000\text{ ккал,}$$

Расход тепла на диссоциацию  $N_2O_3$

$$N_2O_3 = NO + NO_2 + 9,6\text{ ккал};$$

$$Q'_2 = \frac{1042}{76} 9600 = 131\,500\text{ ккал.}$$

Расход тепла на дениитрацию  $N_2O_3$  составляет

$$Q'_3 = mq_{N_2O_3},$$

где  $q_{N_2O_3}$  — теплота дениитрации =  $271\text{ ккал/кг } N_2O_3$ ;

$$Q'_3 = 271 \cdot 1042 = 272\,000\text{ ккал.}$$

Расход тепла с уходящими газами при  $80^\circ$

$$Q'_4 = V_g C_{\text{ср.}} t = (V_{NO+NO_2} + V_{H_2O}) C_{\text{ср.}} t;$$

$$V_{NO+NO_2} = \frac{1042 \cdot 22,4 \cdot 2}{76} = 615\text{ м}^3.$$

Содержание паров воды в нитрозных газах при  $80^\circ$  составляет  $6,0\%$  (объемных). Тогда  $\frac{V_{H_2O}}{615 + V_{H_2O}} = 0,06$ ;  $V_{H_2O} = 39,2\text{ м}^3$ , или  $31,5\text{ кг}$ .

Средняя молярная теплоемкость газов

$$C_{\text{ср.}} = 6,92 \cdot 0,94 + 7,91 \cdot 0,06 = 6,98\text{ ккал/кгмол}$$

$$\text{или } 0,311\text{ ккал/м}^3 \cdot \text{град};$$

$$Q'_4 = (615 + 39,2) 0,311 \cdot 80 = 16\,300\text{ ккал.}$$

Расход тепла на испарение окислов азота и паров воды

$$Q'_5 = m q = 100 \cdot 1042 + (631,4 - 80) 31,5 = 120\,700 \text{ ккал},$$

где 100 — теплота испарения  $N_2O_3$  ккал/кг;

631,4 — теплосодержание паров воды, ккал/кг.

Общий расход тепла, если принять во внимание потери в окружающее пространство сверх основных статей расхода 3%, составит

$$Q_{\text{расх.}} = 1,03 (79,2x + 1\,024\,000 + 131\,500 + 272\,000 + 16\,300 + 120\,700) = 81,7x + 1\,612\,000 \text{ ккал}.$$

Приравнявая приход расходу, найдем количество вводимого в колонну пара:

$$680x + 436\,200 = 81,7x + 1\,612\,000; \quad x = 1970 \text{ кг}.$$

Тогда концентрация выходящей кислоты составит

$$\frac{10\,340}{10\,340 + 2570 + 1970} 100 = 69,7\% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Удельный расход пара на 1 т нитрозы

$$\frac{1,97}{13,89} = 0,142 \text{ т/т}.$$

Среднее количество нитрозы, проходящей колонну, будет равно

$$\frac{13\,890 + (10\,340 + 2570 + 1790)}{2} = 14\,385 \text{ кг/час}.$$

Примем следующее распределение температур жидкости на тарелках (по ходу пара):

1 — 162°; 2 — 160°; 3 — 158°; 4 — 156°; 5 — 153°; 6 — 148°.

Средняя температура жидкости на тарелках

$$t_{\text{ср.}} = \frac{162 + 160 + 158 + 156 + 153 + 148}{6} = 157^\circ \text{C}.$$

Определим константу скорости денитрации нитрозы:

$$\lg K_1 = 9,045 - \frac{3700}{273 + 157}; \quad K_1 = 2,72 \text{ мин}^{-1}.$$

Время, необходимое для денитрации нитрозы при этих температурах, определим из уравнения (184):

$$\tau = \frac{1}{K_1} \lg \frac{1}{1-a}.$$

Примем  $a = 0,99$ , тогда

$$\tau = \frac{1}{K_1} \lg \frac{1}{1-0,99} = \frac{2}{2,72} = 0,735 \text{ мин}.$$

Средний объем жидкости, находящейся на тарелке колонны, составляет

$$\left( \frac{3,14 \cdot 0,95^2}{4} - \frac{3,14 \cdot 0,66^2}{4} - 2 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,1^2}{4} \right) 0,05 = 0,0179 \text{ м}^3,$$

где 0,95 — внутренний диаметр колонны, м;

0,66 — диаметр колпака барботера, м;

0,1 — диаметр переливной трубы, м.

При среднем удельном весе кислоты при 157° 1570 кг/м<sup>3</sup> количество находящейся на тарелке кислоты составит

$$0,0179 \cdot 1570 = 28,1 \text{ кг}.$$

Количество жидкости, проходящей колонну в 1 минуту,

$$\frac{13\,890}{60} = 232 \text{ кг/мин}.$$

С учетом необходимого времени пребывания кислоты в колонне 0,735 минут количество проходящей жидкости составит

$$232 \cdot 0,735 = 171 \text{ кг/мин}.$$

Необходимое число тарелок

$$n_{\text{тар.}} = \frac{171}{28,1} = 6,08 \approx 6.$$

Чтобы произошел хороший теплообмен выходящего горячего газа с поступающей холодной нитрозой, необходимо поставить еще 1—2 тарелки, доведя общее количество тарелок до 7—8.

Определим, насколько охладятся газы при взаимодействии с поступающей нитрозой при температуре газа 149° и температуре нитрозы 30° на верхней тарелке.

$$Q_{\text{газа}} = (615 + 39,1) \cdot 0,311 (149 - t_x) = 30\,300 - 203t_x;$$

$$Q_{\text{нитрозы}} = 13\,890 \cdot 0,422 (t_x - 30) = 6130t_x - 184\,000.$$

Тогда

$$30\,300 - 203t_x = 6130t_x - 184\,000;$$
$$t_x = 34^\circ.$$

С учетом тепла конденсации паров и тепла полимеризации окислов азота эта температура газа будет в пределах 80—70°.

Времени для охлаждения газа на верхних 1—2 тарелках по условиям интенсивной теплопередачи, по нашим расчетам, будет вполне достаточно. Таким образом, общее количество тарелок при заданных условиях составляет

$$n_{\text{тар.}} = 6 + 2 = 8 \text{ тарелок}.$$

Общий объем денитратора

$$V = n_{\text{тар.}} \cdot \frac{\pi D^2}{4} h = 8 \cdot \frac{3,14 \cdot 1^2}{4} \cdot 0,36 = 2,26 \text{ м}^3,$$

или на 1 т денитрируемой нитрозы в 1 час:

$$\frac{2,26}{13,89} = 0,163 \text{ м}^3.$$

При дополнительном нагреве нитрозы с помощью глухого пара, проходящего через змеевики, расположенные на тарелках денитратора, или при предварительном нагреве нитрозы, можно значительно уменьшить разбавление отработанной серной кислоты. Но в этом случае производительность денитратора значительно снизится.

#### ЛИТЕРАТУРА

- К. М. Малин, Ф. Н. Кельмаи, М. М. Милованова, М. М. Успенская. «Журн. хим. промышленности», 15,24 (1938).  
В. И. Атрощенко, А. Н. Цейтлин, А. Я. Крайняя. Труды ХПИ, 8, 3, 115 (1956).  
А. Н. Цейтлин, А. Я. Крайняя. Труды ХПИ, т. XXVI, 6,41 (1959).  
А. Я. Крайняя. «Химия и хим. технология». Изв. МВО СССР, 2, 2,225 (1959).

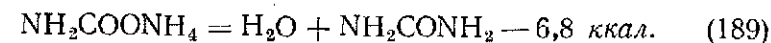
#### ГЛАВА XIII

### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОЙ МОЧЕВИНЫ

Мочевина в промышленном масштабе синтезируется из аммиака и двуокиси углерода. Процесс протекает в две стадии: сначала углекислота реагирует с аммиаком с образованием карбамата аммония:



затем карбамат разлагается на мочевины и воду:



Синтез мочевины протекает в жидкой фазе и равновесие реакций зависит от температуры, давления и концентрации компонентов (рис. 52). С увеличением температуры выход мочевины увеличивается (рис. 53) и для предотвращения перехода реагирующих веществ в газообразное состояние необходимо поддерживать высокое давление паров, которое смещает реакцию (188) в сторону образования карбамата.

Температура плавления карбамата аммония находится в пределах 145—150°. При нагревании карбамата отщепляется вода, которая снижает затем температуру плавления карбамата. Повышение температуры увеличивает скорость превращения карбамата в мочевины.

При 190° и избытке аммиака в количестве 100% от стехиометрического, выход в 66% достигается за 1 час. Дальнейшее увеличение времени процесса увеличивает выход незначительно (рис. 54). Избыток аммиака увеличивает выход мочевины и уменьшает коррозионное действие реагентов.

Оптимальными условиями промышленного синтеза мочевины являются: температура 185—200°, давление 200 атм, избыток  $\text{NH}_3$  — 100%. При этих условиях выход мочевины составляет 55—60% при продолжительности процесса 1 час.

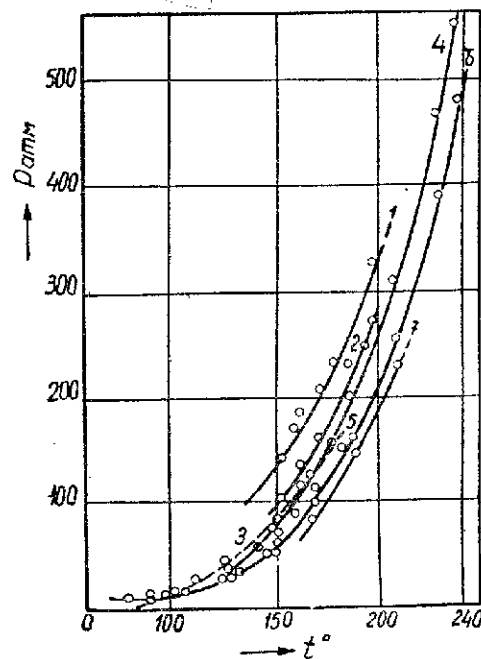


Рис. 52. Равновесное давление над плавом мочевины при различных температурах и плотностях загрузки ( $D$ ) при  $\text{NH}_3 \cdot \text{CO}_2 = 2$ .

1.  $D = 0,9 - 1,1 \text{ г/см}^3$ ;
2.  $D = 1,0 \text{ г/см}^3$ ;
3.  $D = 0,8 \text{ г/см}^3$ ;
4.  $D = 0,676 \text{ г/см}^3$ ;
5.  $D = 0,6 \text{ г/см}^3$ ;
6.  $D = 0,5 \text{ г/см}^3$ ;
7.  $D = 0,3 \text{ г/см}^3$ .

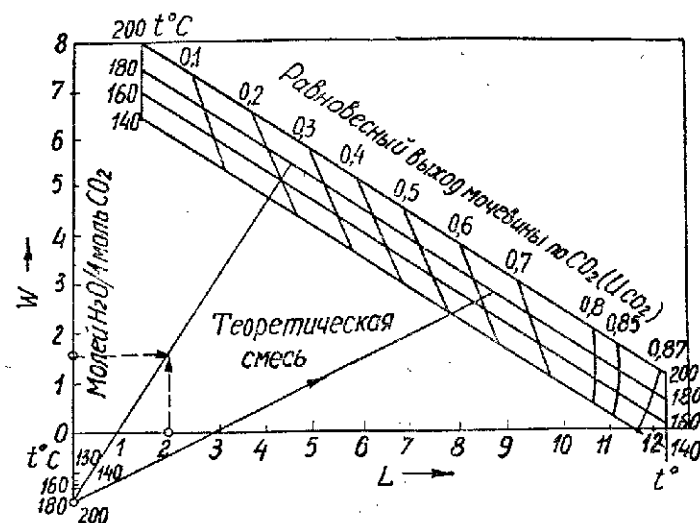


Рис. 53. Номограмма для определения выхода мочевины ( $U_{\text{CO}_2}$ ) в зависимости от температуры,  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$  ( $L$ ), и добавки воды ( $W$ ).

1.  $t = 180^\circ$ ,  $L = 3$ ,  $U_{\text{CO}_2} = 0,65$
2.  $t = 180^\circ$ ,  $L = 2$  и  $W = 1,5$ ;  $U_{\text{CO}_2} = 0,25$ .

Процесс производства мочевины состоит из стадий синтеза, дистилляции продуктов синтеза с улавливанием газов дистилляции и переработки растворов мочевины в сухую соль. Технологические схемы отличаются друг от друга главным образом способами использования газов дистилляции — углекислоты и аммиака. Основной процесс синтеза мочевины проводится одинаково; схема его приведена на рис. 55. Двухкись углерода, очищенная от сернистых соединений и пыли, сжимается в компрессоре 1 до 200 атм и с температурой 30—35° подается в колонну синтеза 6. Жидкий аммиак из сборника 2

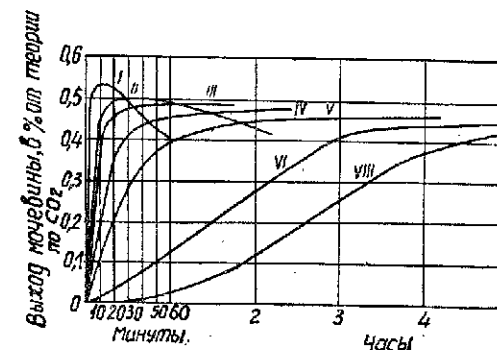


Рис. 54. Кинетические кривые реакции дегидратации карбамата аммония в мочевины при  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$ ; I — 200°; II — 180°; III — 170°; IV — 160°; V — 155°; VI — 145°; VII — 140°.

поступает в трехплунжерный насос 3, где сжимается до 200 атм, и через подогреватель 4 с температурой 75—80° подается также в колонну 6.

В колонне синтеза под давлением 200 атм при температуре 180—200° и при 100-процентном избытке аммиака происходит образование карбамата аммония. Продолжительность процесса — 1 час. За это время карбамат аммония превращается в мочевины, как уже указывалось, на 55—60%. Процесс протекает автотермично. Для ликвидации карбаматных пробок, а также для периодической промывки колонны предусматривается подача конденсата насосом высокого давления 5. Образовавшийся в колонне плав мочевины затем дросселируется до давления 1,2 атм и направляется в дистилляционную колонну.

При дросселировании температура плава снижается от 200 до 70°.

В дистилляционной колонне выделяется избыточный аммиак и происходит разложение карбамата аммония. Продукты

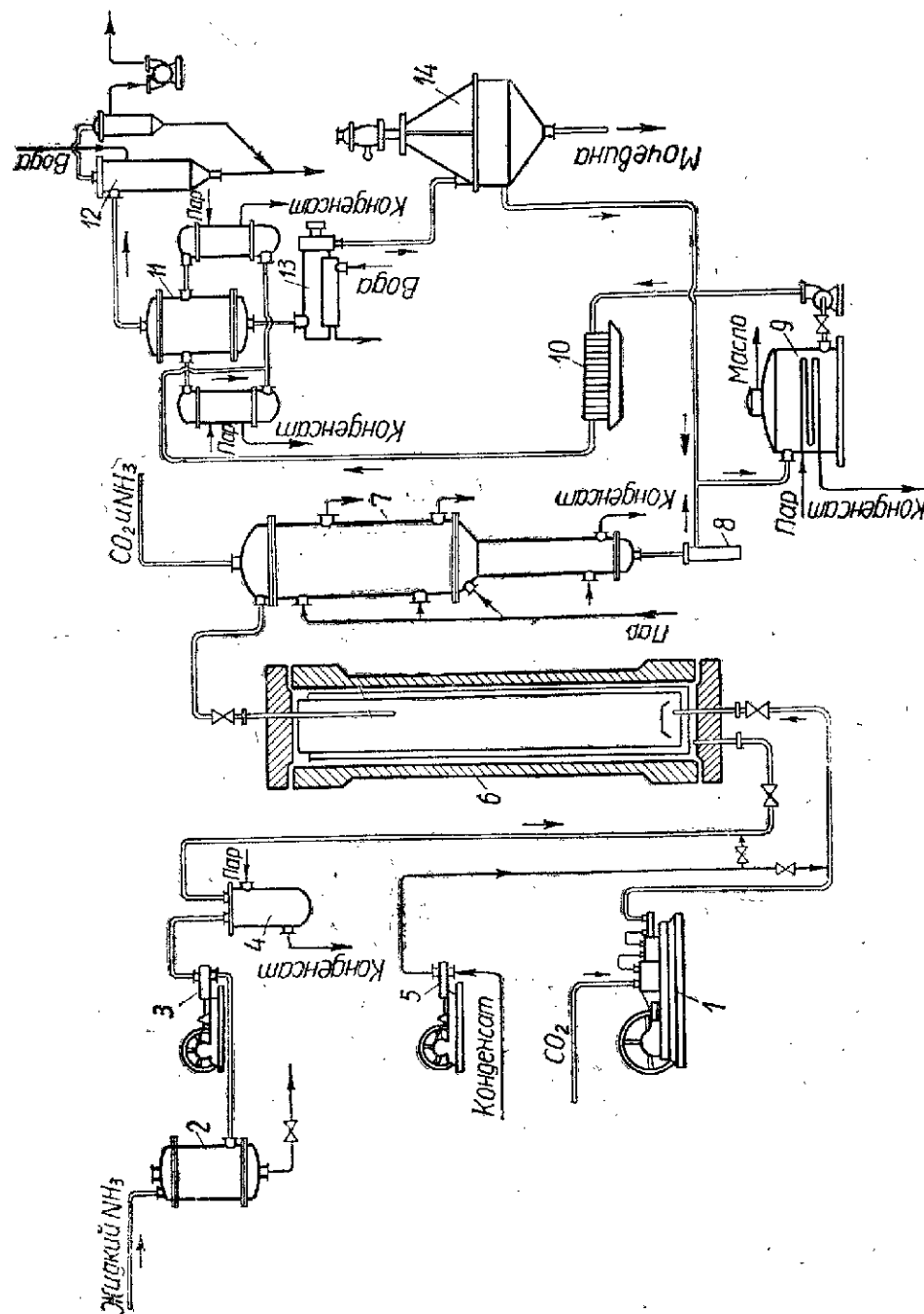
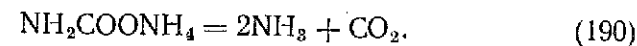


Рис. 55. Схема установки для производства синтетической мочевины.

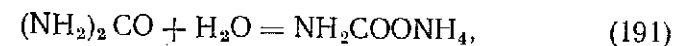
1 — колонна дистилляции; 2 — насос; 3 — конденсатор; 4 — сборник; 5 — насос; 6 — конденсатор; 7 — колонна дистилляции; 8 — гидрозатвор; 9 — реактор; 10 — фильтр-пресс; 11 — выпарной аппарат; 12 — насос; 13 — кристаллизатор; 14 — центрифуга.

дистилляции, содержащие в основном аммиак, направляются в принятой системе на переработку в аммиачную селитру.

Разложение карбамата протекает по реакции



При этом часть мочевины переходит в карбамат:



который также разлагается на аммиак и воду.

Для лучшего выделения аммиака и двуокиси углерода в колонну дистилляции наряду с обогревом глухим паром вводится острый пар.

Полученный раствор мочевины (40—60-процентный) затем стекает через гидравлический затвор 8 в сборник 9, одновременно являющийся отстойником от масла, попадающего в колонну синтеза с углекислотой и аммиаком. Осветленный раствор затем отфильтровывается на рамном фильтр-прессе 10 от примесей и поступает на упаривание в выпарной аппарат 11.

Упарка растворов мочевины до 80-процентной концентрации производится под вакуумом 600—650 мм рт. ст. и при температуре 80°.

Выпарной аппарат нагревается паром с давлением 2—3 атм. Паровой конденсат используется для промывки колонны синтеза и колонны дистилляции.

Упаренный раствор мочевины охлаждается в шнековом кристаллизаторе 13 до 35—40°. Выпавшие кристаллы отделяются от маточника на центрифуге 14. Маточный раствор затем присоединяется к раствору мочевины, направляемому в сборник-отстойник 9.

Для расчета установки синтеза мочевины приняты следующие исходные данные: давление в колонне 200 атм, температура 190°, избыток аммиака от стехиометрического количества—100%, степень превращения карбамата в мочевины 60%, степень разложения мочевины при дистилляции и упаривании 15%. Все расчеты производятся на 1 т готовой продукции, содержащей 98% мочевины.

Теоретический расход аммиака на 1 т 100-процентной мочевины, согласно уравнениям (188), (189), составляет

$$\text{аммиака} \quad \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,67 \text{ кг};$$

$$\text{углекислоты} \quad \frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,33 \text{ кг},$$

где 17, 44 и 60 — молекулярные веса аммиака, двуокиси углерода и мочевины.

Расход на 1 т 98-процентной мочевины

$$\text{аммиака } \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000 \cdot 0,98}{60} = 555,34 \text{ кг};$$

$$\text{углекислоты } \frac{44 \cdot 1000 \cdot 0,98}{60} = 718,66 \text{ кг}.$$

В колонне синтеза с учетом потерь (при дистилляции 10% и при упарке 5%) на тонну готовой продукции должно получаться мочевины

$$980 \cdot 1,15 = 1127 \text{ кг}.$$

На образование этого количества мочевины необходимо

$$\text{аммиака } 555,34 \cdot 1,15 = 638,64 \text{ кг};$$

$$\text{углекислоты } 718,66 \cdot 1,15 = 826,46 \text{ кг}.$$

Практический расход аммиака и углекислоты на 1 т мочевины (без учета примесей в аммиаке и двуокиси углерода):

$$\text{аммиака } \frac{555,34 \cdot 1,15 \cdot 2 \cdot 100}{60} = 2128,8 \text{ кг};$$

$$\text{углекислоты } \frac{718,66 \cdot 1,15 \cdot 100}{60} = 1377,43 \text{ кг}.$$

В колонне образуется карбамата аммония

$$\frac{1377,43}{44} \cdot 78 = 2441,8 \text{ кг},$$

где 44 и 78 — молекулярные веса двуокиси углерода и карбамата аммония.

На образование карбамата расходуется аммиака

$$\frac{2441,8 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 1064,37 \text{ кг}.$$

Остается непрореагировавшего аммиака

$$2128,8 - 1064,4 = 1064,4 \text{ кг}.$$

Образуется мочевины из карбамата аммония

$$2441,8 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{60}{100} = 1127 \text{ кг}.$$

Остается непрореагировавшего карбамата аммония

$$2441,8 \cdot \frac{100 - 60}{100} = 976,74 \text{ кг}.$$

При превращении карбамата аммония в мочевины по реакции (189) выделится воды

$$2441,8 \cdot \frac{18}{78} \cdot \frac{60}{100} = 338,09 \text{ кг}.$$

Рассчитаем материальный баланс синтеза мочевины, задаваясь производительностью цеха 3,75 т/час мочевины (см. табл. 33).

Таблица 33

| Приход                |         |          | Расход            |         |          |       |
|-----------------------|---------|----------|-------------------|---------|----------|-------|
| Компоненты            | кг/т    | кг/час   | Компоненты        | кг/т    | кг/час   | %     |
| Аммиак<br>Углекислота | 2128,8  | 7983,0   | Мочевина          | 1127,0  | 4226,25  | 32,2  |
|                       | 1377,43 | 5165,36  | Карбамат аммония  | 976,74  | 3662,77  | 27,85 |
|                       |         |          | Вода              | 338,09  | 1267,84  | 9,65  |
|                       |         |          | Аммиак избыточный | 1064,4  | 3991,5   | 30,3  |
|                       | 3506,23 | 13148,36 |                   | 3506,23 | 13148,36 | 100,0 |

Выделившаяся в колонне вода по реакции (189) взаимодействует с избыточным аммиаком с образованием гидрата аммония в количестве

$$\frac{338,09 \cdot 35}{18} = 657,4 \text{ кг}.$$

где 35 и 18 — молекулярные веса гидрата аммония и воды.

На образование гидрата аммония затрачивается аммиака

$$\frac{657,4 \cdot 17}{35} = 319,31 \text{ кг}.$$

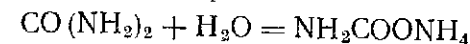
Остается избыточного аммиака  $1064,4 - 319,31 = 745,09 \text{ кг}$ .

Исходные данные для расчета одноступенчатой дистилляции: давление в колонне 1,2 ата, температура в нижней части колонны 110°, в верхней части 65—75°; потери мочевины при разложении 10%. Давление греющего пара 3 ата, температура 132,9°.

При дистилляции мочевины разлагается в количестве 10% от веса готовой продукции, а именно

$$980 \cdot 0,1 = 98 \text{ кг}.$$

Из этого количества по реакции



образуется карбамата аммония

$$\frac{98 \cdot 78}{60} = 127,4 \text{ кг}.$$

Расходуется воды при этом

$$\frac{98 \cdot 18}{60} = 29,4 \text{ кг}.$$

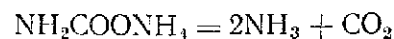
Остается мочевины на выходе из колонны дистилляции

$$1127 - 98 = 1029 \text{ кг}.$$

Общее количество разлагающегося в колонне карбамата аммония

$$976,74 + 127,4 = 1104,14 \text{ кг.}$$

При разложении карбамата по реакции



образуется аммиака

$$\frac{1104,14 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 481,29 \text{ кг}$$

и двуокиси углерода

$$\frac{1104,14 \cdot 44}{78} = 622,85 \text{ кг.}$$

Всего при дистилляции будет отгоняться аммиака

$$1064,4 + 481,29 = 1545,69 \text{ кг.}$$

Объем аммиака и двуокиси углерода, отгоняемых из колонны

$$V_{\text{NH}_3} = 1545,69 \frac{22,4}{17} \cdot \frac{(273 + 70)}{1,2 \cdot 273} = 2135 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{CO}_2} = 622,85 \frac{22,4}{44} \cdot \frac{(273 + 70)}{1,2 \cdot 273} = 332 \text{ м}^3,$$

где 70 — температура отгоняемых газов, °С;

1,2 — давление в колонне, *атм*.

Приняв содержание паров воды в газе равным 15%, найдем количество паров воды, уносимых с газами:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (V_{\text{NH}_3} + V_{\text{CO}_2}) 0,15 = (2135 + 332) \cdot 0,15 = 246,7 \text{ м}^3,$$

$$\text{или } \frac{246,7 \cdot 273 \cdot 1,2 \cdot 18}{(273 + 70) \cdot 22,4} = 189,5 \text{ кг.}$$

Количество раствора, выходящего после дистилляции при 45-процентном содержании в нем мочевины, составит

$$\frac{1029 \cdot 100}{45} = 2286,67 \text{ кг,}$$

в том числе воды

$$2286,67 - 1029 = 1257,67 \text{ кг.}$$

Количество воды, необходимое для дистилляции и вводимое в виде пара:

$$1257,67 + 29,4 + 189,5 - 338,09 = 1138,48 \text{ кг.}$$

Материальный баланс дистилляции плава мочевины приведен в таблице 34.

Таблица 34

| Приход           |         |          | Расход                 |         |          |      |
|------------------|---------|----------|------------------------|---------|----------|------|
| Компоненты       | кг/т    | кг/час   | Компоненты             | кг/т    | кг/час   | %    |
| Мочевина         | 1127,0  | 4226,25  | Раствор 45-процентный: |         |          |      |
| Карбамат аммония | 976,74  | 3662,77  | Мочевина               | 1029    | 3858,75  | 45   |
| Вода             | 338,09  | 1267,84  | Вода                   | 1257,67 | 4716,26  | 55   |
| Аммиак           | 1064,4  | 3991,50  |                        | 2286,67 | 8575,01  | 100  |
| Пар              | 1138,48 | 4269,30  | Отходящие газы:        |         |          |      |
|                  |         |          | аммиак                 | 1545,69 | 5796,34  | 65,5 |
|                  |         |          | двуокись углерода      | 622,85  | 2335,69  | 26,4 |
|                  |         |          | водяные пары           | 189,5   | 710,62   | 8,1  |
|                  |         |          |                        | 2358,04 | 8842,65  | 100  |
|                  | 4644,71 | 17417,66 |                        | 4644,71 | 17417,66 |      |

#### Расчет отделения выпарки и кристаллизации

В выпарном отделении раствор мочевины упаривается от 45 до 80%. Затем 80-процентный раствор мочевины поступает на кристаллизацию, где охлаждается до 30°. Кристаллы отжимаются в центрифугах от маточника, который с основным раствором направляется на выпарку.

Маточник является насыщенным раствором мочевины в воде при 30°. В растворе содержится 57,18% мочевины.

Определим количество готового продукта, получаемого из 1 т 45-процентного раствора мочевины за один цикл упарки.

Из 1 т 45-процентного раствора с учетом 5% потерь можно получить 80-процентного раствора

$$450 \cdot 0,95 \cdot 100 = x \cdot 80; x = 534,4 \text{ кг.}$$

В 534,4 кг 80-процентного раствора будет содержаться воды

$$534,4 \cdot 0,2 = 106,88 \text{ кг.}$$

Если мы обозначим через *a* количество 98-процентной мочевины, то из 106,88 кг воды в маточнике останется воды:

$$106,88 - 0,02a.$$

В маточнике содержится воды

$$100 - 57,18 = 42,82\%.$$

Количество маточного раствора, содержащего 42,82% воды, составит

$$x = \frac{(106,88 - 0,02a) \cdot 100}{42,82}.$$

Найдем  $a$ :

$$a = 534,4 - x = 534,4 - \frac{(106,88 - 0,02a) \cdot 100}{42,82}; a = 298,73 \text{ кг.}$$

Для получения 1 т мочевины следует упарить 45-процентного раствора

$$\frac{1000 \cdot 1000}{298,73} = 3347,5 \text{ кг.}$$

При этом в виде маточных щелоков возвращается обратно

$$3347,5 - 2286,67 = 1060,83 \text{ кг,}$$

где 2286,67 — количество щелоков, поступающих из колонны дистилляции, кг.

Из маточных щелоков необходимо выпарить воды

$$1060,83 \cdot 0,55 - 1060,83 \cdot 0,45 \cdot \frac{42,82}{57,18} = 225,98 \text{ кг.}$$

Тогда количество образующихся при выпарке соковых паров составит

$$2286,67 - 1029 + 225,98 = 1483,65 \text{ кг.}$$

Материальный баланс отделения выпарки представлен в таблице 35.

Таблица 35

| Приход                 |         |          | Расход                 |         |          |
|------------------------|---------|----------|------------------------|---------|----------|
| Компоненты             | кг/т    | кг/час   | Компоненты             | кг/т    | кг/час   |
| 45-процентный раствор: |         |          | 80-процентный раствор: |         |          |
| мочевина               | 1029    | 3858,75  | мочевина               | 1457,37 | 5465,14  |
| вода                   | 1257,67 | 4716,26  | (980 + 477,37) вода    | 357,48  | 1340,55  |
| Маточник:              | 2286,67 | 8575,01  |                        | 1814,85 | 6805,69  |
| мочевина               | 477,37  | 1790,14  | Соковый пар            | 1483,65 | 5563,69  |
| вода                   | 583,46  | 2187,97  |                        |         |          |
|                        | 1060,83 | 3978,11  | Потери                 | 49,00   | 183,75   |
|                        | 3347,50 | 12553,12 |                        | 3347,50 | 12553,12 |

Материальный баланс фуговки приведен в таблице 36.

Таблица 36

| Приход                 |         |         | Расход             |         |         |
|------------------------|---------|---------|--------------------|---------|---------|
| Компоненты             | кг/т    | кг/час  | Компоненты         | кг/т    | кг/час  |
| 80-процентный раствор: |         |         | Готовый продукт    | 980     | 3675    |
| мочевина               | 1457,37 | 5465,14 | Маточник (57,18%): |         |         |
| вода                   | 357,48  | 1340,55 | мочевина           | 477,37  | 1790,14 |
|                        |         |         | вода               | 357,48  | 1340,55 |
|                        | 1814,85 | 6805,69 |                    | 1814,85 | 6805,69 |

### Тепловой баланс отделения синтеза мочевины

Исходные данные: температура на входе в колонну — жидкого аммиака 50°, двуокиси углерода 35°, температура в колонне 190°.

Теплота реакции образования мочевины при 190° и 100-процентном избытке аммиака равна 4400 ккал/моль.

### Приход тепла

Тепло, поступающее с двуокисью углерода

$$Q_1 = 1377,43 \cdot 0,208 \cdot 35 = 10080 \text{ ккал,}$$

где 0,208 — теплоемкость  $\text{CO}_2$  при 35°, ккал/кг. град.

Тепло, поступающее с жидким аммиаком

$$Q_2 = 2128,8 \cdot 1,054 \cdot 50 = 112300 \text{ ккал,}$$

где 1,054 — теплоемкость жидкого  $\text{NH}_3$ , ккал/кг. град.

Тепло образования карбамата аммония

$$Q_3 = \frac{2441,8}{78} (38000 - 18500) = 610450 \text{ ккал,}$$

где 38000 — теплота образования твердого карбамата аммония из газообразных  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  ккал/кгмол.;

18500 — теплота плавления карбамата, ккал/кгмол.

Тепло образования гидрата аммония

$$Q_4 = \frac{657,4}{35} \cdot 2538 = 47671 \text{ ккал,}$$

где 2538 — теплота образования  $\text{NH}_4\text{OH}$  из аммиака и воды, ккал/кгмол.

Суммарный приход тепла

$$Q_{\text{пр.}} = 10080 + 112300 + 610450 + 47671 = 780501 \text{ ккал.}$$

## Расход тепла

на образование мочевины

$$Q_1 = \frac{1127}{60} \cdot 4400 = 74\,300 \text{ ккал},$$

на подогрев аммиака от 50 до критической температуры 132,9°

$$Q_2 = 2128,8 \cdot 1,054 (132,9 - 50) = 186\,000 \text{ ккал},$$

на подогрев двуокиси углерода от 35 до 132,9°

$$Q_3 = 1377,43 \cdot 0,213 (132,9 - 35) = 28\,700 \text{ ккал},$$

на подогрев образующегося карбамата аммония от 132,9\* до 190°

$$Q_4 = 2441,8 \cdot 0,466 (190 - 132,9) = 65\,000 \text{ ккал},$$

где 0,466 — теплоемкость карбамата аммония, ккал/кг·град;

на подогрев избыточного газообразного аммиака

$$Q_5 = 745,09 \cdot 0,54 (190 - 132,9) = 23\,000 \text{ ккал},$$

где 0,54 — теплоемкость аммиака, ккал/кг·град при

$$t_{\text{ср.}} = \frac{190 + 132,9}{2} = 161,45^\circ,$$

на подогрев гидрата аммония от 132,9 до 190°

$$Q_6 = 657,4 (190 - 132,9) = 37\,450 \text{ ккал}.$$

Тепло, уходящее с плавом при температуре  $t_x$

$$Q_7 = 3506,23 C_p \cdot t_x,$$

$$C_p = 0,322 \cdot 0,321 + 0,2785 \cdot 0,466 + 0,0965 \cdot 1 + \\ + 0,303 \cdot 0,54 = 0,493 \text{ ккал/кг. град};$$

$$Q_7 = 3506,23 \cdot 0,493 \cdot t_x = 1727 t_x,$$

где 0,321; 0,466; 0,54 — теплоемкости мочевины, карбамата аммония и аммиака, ккал/кг·град.

Потери тепла через стенки аппарата (примем 4% от прихода тепла)

$$Q_8 = 0,04 \cdot 780\,501 = 31\,220 \text{ ккал}.$$

## Суммарный расход тепла

$$Q_{\text{расх.}} = 74\,300 + 186\,000 + 28\,700 + 65\,000 + 23\,000 + 37\,450 + \\ + 1727 t_x + 31\,220 = 445\,670 + 1727 t_x.$$

Приравнявая приход расходу, получим

$$780\,501 = 445\,670 + 1727 t_x; t_x = 193^\circ,$$

что совпадает с принятой температурой.

\* Условно принято, что образование карбамата начинается с температуры 132,9° (критическая температура аммиака).

## Тепловой баланс колонны дистилляции

### Приход тепла

с плавом мочевины при 70°

$$Q_1 = 3506,23 \cdot 0,493 \cdot 70 = 121\,000 \text{ ккал},$$

где 0,493 — средняя теплоемкость плава мочевины, ккал/кг·град.,

тепло разложения 98 кг мочевины

$$Q_2 = \frac{98}{60} \cdot 6800 = 11\,220 \text{ ккал},$$

где 6800 — тепловой эффект реакции образования мочевины, ккал/кгмол;

тепло с паром

$$Q_3 = 1138,48 \cdot 651 = 740\,000 \text{ ккал},$$

где 651 — теплосодержание пара при 132,9° и 3 атм, ккал/кг.

Суммарный приход тепла

$$Q_{\text{пр.}} = 121\,000 + 11\,220 + 740\,000 = 872\,220 \text{ ккал}.$$

### Расход тепла

при разложении карбамата

$$Q_1 = 1104,14 \frac{38\,000 - 18\,500}{78} = 276\,000 \text{ ккал},$$

при растворении аммиака

$$Q_2 = \frac{1064,4 \cdot 7800}{17} = 489\,000 \text{ ккал},$$

где 7800 — тепло, выделяющееся при растворении  $\text{NH}_3$ , ккал/кгмол;

тепло, расходуемое на испарение воды,

$$Q_3 = 189,5 \cdot 536 = 101\,500 \text{ ккал};$$

расход тепла с отходящими газами дистилляции

$$Q_4 = 2359,04 \cdot C_p \cdot 70;$$

$$C_p = 0,655 \cdot 0,52 + 0,264 \cdot 0,21 + 0,081 \cdot 1 = \\ = 0,477 \text{ ккал/кг. град.};$$

$$Q_4 = 2359,04 \cdot 0,477 \cdot 70 = 78\,660 \text{ ккал},$$

где 0,52 и 0,21 — теплоемкости аммиака и углекислоты при 70°, ккал/кг·град;

тепло, уносимое 45-процентным раствором мочевины,

$$Q_5 = 1029 \cdot 0,321 \cdot 110 + 1257,67 \cdot 1 \cdot 110 = 174\,430 \text{ ккал},$$

где 0,321 — теплоемкость мочевины, ккал/кг·град;

110 — температура в нижней части колонны, °С.

Общий расход тепла

$$Q_{\text{расх.}} = -276\,000 + 489\,000 + 101\,500 + 78\,660 + 174\,430 = 1\,319\,590 \text{ ккал.}$$

Потери тепла в окружающую среду (принимая 4% от расхода тепла):

$$Q_6 = 0,04 \cdot 1\,319\,590 = 52\,784 \text{ ккал.}$$

Суммарный расход тепла

$$Q_{\text{расх.}} = 1\,319\,590 + 52\,784 = 1\,372\,374 \text{ ккал.}$$

$$Q_{\text{расх.}} - Q_{\text{пр.}} = 1\,372\,374 - 872\,220 = 500\,154 \text{ ккал.}$$

Это недостающее тепло подводится греющим паром, расход которого на тонну продукции составит

$$\frac{500\,154}{517} = 968 \text{ кг/т, или } 3630,0 \text{ кг/час,}$$

где 517 — скрытая теплота парообразования при 3 атм, ккал/кг.

#### Тепловой баланс отделения выпарки

Приход тепла

с 45-процентным раствором при 30°

$$Q_1 = 2286 C_p \cdot 30;$$

$$C_p = 0,45 \cdot 0,321 + 0,55 \cdot 1 = 0,694 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град},$$

$$Q_1 = 2286 \cdot 0,694 \cdot 30 = 47\,600 \text{ ккал}$$

с маточником (45-процентным) при 30°

$$Q_2 = 1060,83 \cdot 0,694 \cdot 30 = 22\,080 \text{ ккал.}$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{прих.}} = 47\,600 + 22\,080 = 69\,680 \text{ ккал.}$$

Расход тепла

с соковым паром

$$Q_1 = 1483,65 \cdot 623 = 935\,000 \text{ ккал,}$$

где 623 — теплосодержание насыщенных паров под вакуумом 600 мм рт. ст., ккал/кг;

с 80-процентным раствором мочевины при 80°

$$Q_2 = (1457,37 + 357,48) \cdot 0,457 \cdot 80 = 66\,400 \text{ ккал,}$$

где  $C_p = 0,8 \cdot 0,321 + 0,2 \cdot 1 = 0,457 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град.}$

Общий расход тепла

$$Q = 935\,000 + 66\,400 = 1\,001\,400 \text{ ккал.}$$

Потери в окружающую среду (принимаем 5% от расхода тепла).

$$Q_3 = 0,05 \cdot 1\,001\,400 = 50\,070 \text{ ккал.}$$

Суммарный расход тепла

$$Q_{\text{расх.}} = 1\,001\,400 + 50\,070 = 1\,051\,470 \text{ ккал.}$$

Необходимо подвести тепла

$$Q_{\text{расх.}} - Q_{\text{прих.}} = 1\,051\,470 - 69\,680 = 981\,790 \text{ ккал;}$$

для этого нужно пара

$$D = \frac{981\,790}{651,0} = 1508 \text{ г/т, или } 5650 \text{ кг/час,}$$

где 651,0 — теплосодержание пара под давлением 3 атм, ккал/кг.

#### Тепловой баланс отделения кристаллизации

Приход тепла

с 80-процентным раствором

$$Q_1 = 66\,400 \text{ ккал,}$$

тепло кристаллизации

$$Q_2 = 1000 \cdot 0,98 \cdot 60,08 = 58\,878 \text{ ккал,}$$

где 60,08 — тепло растворения мочевины, ккал/кг.

Всего приход

$$Q_{\text{пр.}} = 66\,400 + 58\,878 = 125\,278 \text{ ккал.}$$

Расход тепла

с уходящим маточником при 30°

$$Q_1 = 834,83 C_p 30;$$

$$C_p = 0,57 \cdot 18 \cdot 0,321 + 0,4282 \cdot 1 = 0,612 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град.};$$

$$Q_1 = 834,83 \cdot 0,612 \cdot 30 = 15\,310,$$

с готовым продуктом

$$Q_2 = 980 \cdot 0,321 \cdot 30 = 9440 \text{ ккал.}$$

Всего расход тепла

$$Q_{\text{расх.}} = 15\,310 + 9440 = 24\,750 \text{ ккал.}$$

Тепло, отнимаемое охлаждающей водой,

$$Q_{\text{пр.}} - Q_{\text{расх.}} = 125\,278 - 24\,750 = 100\,528 \text{ ккал.}$$

Расход воды при ее нагреве от 15° до 20° составит

$$W = \frac{100\,528}{1000(20-15)} = 20,1 \text{ м}^3/\text{т, или } 75,4 \text{ м}^3/\text{час.}$$

### Расчет производительности цеха

Производительность заводской колонны синтеза мочевины составляет обычно 30 *t* мочевины (98-процентной) в сутки.

Необходимо для производства мочевины аммиака при 100-процентном его избытке

$$2,1288 \cdot 30 = 63,864 \text{ т в сутки.}$$

Из этого количества, согласно материальному балансу, возвращается аммиака с газами дистилляции

$$1,5467 \cdot 30 = 46,4 \text{ т в сутки.}$$

Непосредственно для производства мочевины расходуется аммиака

$$63,864 - 46,4 = 17,464 \text{ т в сутки.}$$

### Определение размеров колонны синтеза

По условиям ведения процесса плав должен находиться в колонне 1 час. В одной колонне по материальному балансу получается плава

$$\frac{13\,148,36}{3} = 4382,7 \text{ кг/час.}$$

Объем плава при удельном весе 0,9 *кг/л* составит

$$\frac{4382,79}{1000 \cdot 0,9} = 4,87 \text{ м}^3/\text{час.}$$

Объем газового пространства над плавом должен быть не менее 10%, т. е.

$$4,87 \cdot 0,1 = 0,487 \text{ м}^3.$$

Всего объем колонны должен быть

$$4,87 + 0,487 = 5,357 \text{ м}^3.$$

При внутреннем диаметре колонны 800 *мм* высота внутреннего пространства должна быть

$$H = \frac{4V}{\pi d^2} = \frac{4 \cdot 5,357}{3,14 \cdot 0,8^2} = 10,65 \text{ м.}$$

### ЛИТЕРАТУРА

В. А. Клевке, Н. Н. Поляков, Л. З. Арсеньева. Технология азотных удобрений. Госхимиздат, М., 1956.

А. Г. Лобачев. Современное состояние производства и потребления мочевины в зарубежных странах, ОБТИ, ГИАП, М., 1959.

С. И. Вольфович и А. М. Дубовицкий и др. Технология азотных удобрений. ОНТИ, М.—Л., 1935.

Н. А. Гольдберг и др. «Хим. наука и промышленность» 1, № 6, 669 (1956).

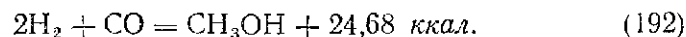
Б. А. Болотов и др., «Журн. хим. промышленности», 14, № 9, 31 (1937).

L. H. Cook, Chem. Eng. Progr. 50, № 7, 327 (1954).

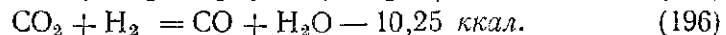
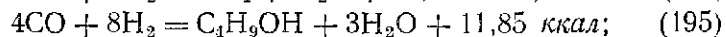
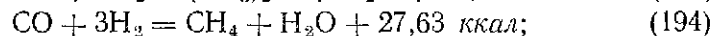
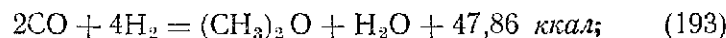
## ГЛАВА XIV

### РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА

Синтез метанола протекает по уравнению



В зависимости от катализатора, температуры контактирования, объемной скорости возможно протекание других побочных реакций:



Константа равновесия реакции (192)

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}$$

определяется по уравнению Фроста:

$$\lg K_p = -\frac{3925}{T} - 9,84 \lg T + 0,00347 T + 14,8. \quad (197)$$

Значения  $\lg K_p$  для различных температур представлены ниже:

|                   |       |       |       |        |        |        |
|-------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $t^\circ\text{C}$ | 365   | 375   | 400   | 425    | 500    | 575    |
| $\lg K_p$         | -4,44 | -4,56 | -4,87 | -5,138 | -5,858 | -6,461 |

Зная давление  $P$  и состав газовой смеси, выведем формулу для определения объемной доли метанола в равновесной газовой смеси —  $x$ .

Для стехиометрической смеси  $P_{\text{CH}_3\text{O}} = Px$ ,  $P_{\text{H}_2} = \frac{2}{3}(1-x)P$ ,  
 $P_{\text{CO}} = \frac{1}{3}(1-x)P$ .

Тогда

$$K_p = \frac{Px}{\frac{1}{3}(1-x)P \left[ \frac{2}{3}(1-x)P \right]^2} = \frac{3^3 Px}{2^2 (1-x)^3 P^3},$$

или

$$K_p P^2 = \frac{27}{4} \frac{x}{(1-x)^3}. \quad (198)$$

По формуле (197) значение  $K_p$  для температуры  $365^\circ\text{C}$  равно 0,000364.

Зависимость между равновесным содержанием метанола в газовой смеси и температурой показана на рис. 56.

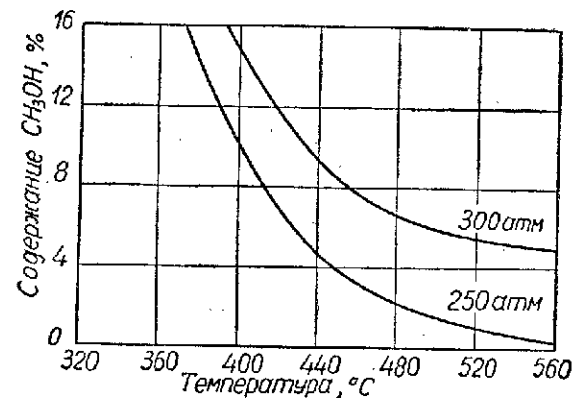


Рис. 56. Равновесное содержание метанола в смеси в зависимости от температуры.

Для более общего случая, когда  $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = a$  и содержание инертных газов  $i$ , будем иметь

$$P_{\text{CH}_3\text{O}} = Px; \quad P_{\text{CO}} = \frac{1-x-i}{1+a}; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{a(1-x-i)}{1+a}.$$

Подставив эти выражения в уравнение равновесия, получим

$$K_p P^2 = \frac{(1+a)^3}{a^2} \cdot \frac{x}{(1-x-i)^3}. \quad (199)$$

Подставив в формулу (199) значения  $a$  и  $i$ , находим величину  $x$ .

$$a = \frac{69,24}{17} = 4,08; \quad i = \frac{6,44 + 6,43}{100} = 0,1287,$$

где 69,24; 17,0; 6,44 и 6,43 — процентное содержание соответственно  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$  в газе на входе в колонну синтеза

$$0,000364 \cdot 300^2 = \frac{(1+4,08)^3}{4,08^2} \cdot \frac{x}{(1-x-0,1287)^3}; \quad x = 0,153$$

или 15,3%.

Схема производства метанола-сырца приводится на рис. 57. Свежий газ сжимается шестиступенчатым компрессором до 300 *ата* и проходит сепаратор-влажнотделитель 1. Далее в угольном фильтре 2 газ очищается от карбонила железа и сериистых соединений и поступает в масляный фильтр 3. В масляный фильтр подается и газ после циркуляционного компрессора 10.

В масляном фильтре свежий и циркуляционный газы смешиваются и газовая смесь в количестве 76,8% при температуре 35°C поступает в верх теплообменника 4 в межтрубное пространство, где нагревается до 335°. Далее газ проходит электронагреватель 5, который работает при пуске системы, а также при нарушении температурного режима и поступает в колонну синтеза метанола 6.

Вторая часть газовой смеси в количестве 23,2% из масляного фильтра в виде холодного байпаса подается на дозировку смеси на каждую из шести полок колонны с целью снижения температуры.

Конвертированный газ из колонны синтеза с температурой 365° поступает в низ теплообменника по трубному пространству, отдает тепло и выходит через верхнюю крышку теплообменника с температурой 130°. Из теплообменника газы поступают в холодильник-конденсатор 7, где охлаждаются до 25°. Верхние секции холодильника-конденсатора охлаждаются циркуляционным конденсатом, с целью предотвращения выделения из воды солей жесткости.

После холодильника-конденсатора газы проходят сепаратор 8, где происходит отделение жидкого сырца-метанола. Вместе с жидким метанолом из системы выводятся растворенные в нем газы. После сепаратора отводится часть циркуляционного газа для уменьшения инертных газов в смеси. Основное количество циркуляционного газа поступает в масляный фильтр, где смешивается со свежим газом.

Жидкий метанол из сепаратора направляется в сборник 9, а оттуда — на склад.

Конструкция колонны синтеза метанола показана на рис. 58.

#### Расчет необходимого объема катализатора

Объем катализатора определяется из уравнения

$$g_2 = WV K_1 - (WV + 2g_2) K_2, \quad (200)$$

где  $g_2$  — количество метанола сырца, *кгмол/час*;

$W$  — объемная скорость, 40 000 *час*<sup>-1</sup>;

$V$  — объем катализатора, 3 *м*<sup>3</sup>;

$K_1$  — объемный процент метанола на выходе из колонны синтеза, 3%;

$K_2$  — объемный процент метанола на входе в колонну синтеза, 0%.

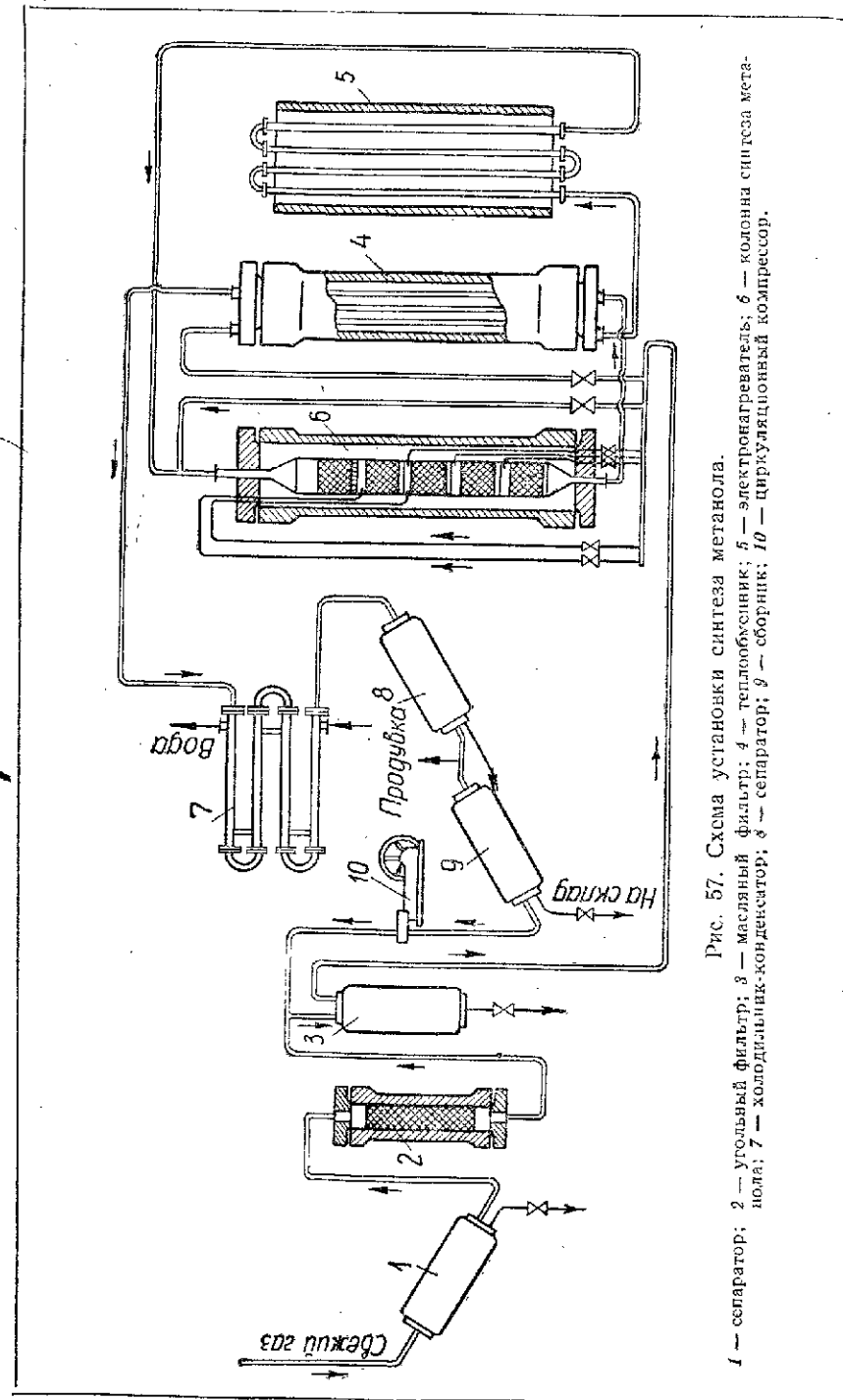


Рис. 57. Схема установки синтеза метанола.

1 — сепаратор; 2 — угольный фильтр; 3 — масляный фильтр; 4 — теплообменник; 5 — электронагреватель; 6 — колонна синтеза метанола; 7 — холодильник-конденсатор; 8 — сепаратор; 9 — сборник; 10 — циркуляционный компрессор.

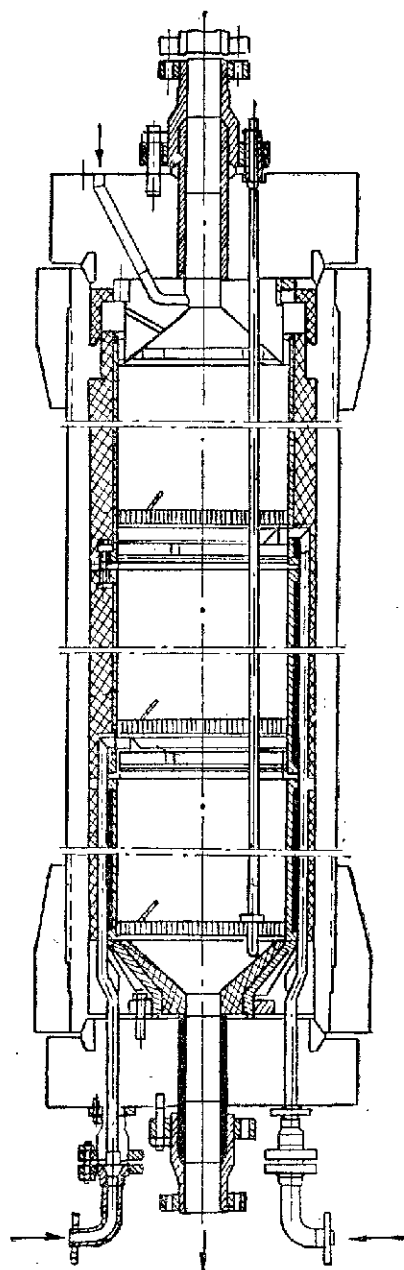


Рис. 58. Колонна синтеза метанола.

Примем производительность отделения синтеза метанола 75 000 *т* в год или при 325 рабочих днях в году — 9,61 *т* в час.

Из уравнения (200) определяем *V*, вводя коэффициент 1,06, учитывающий побочные реакции:

$$V = \frac{g_2 (1 + 2K_2) 1,06}{W (K_1 - K_2)} \text{ м}^3,$$

$$g_2 = \frac{9,61 \cdot 1000}{32} = 300 \text{ кгмол/час},$$

где 32 — молекулярный вес метанола.

$$W = \frac{40\,000}{22,4} = 1785 \text{ кгмол/м}^3 \cdot \text{час}.$$

Необходимый объем катализатора составит

$$V = \frac{300 \cdot 1 \cdot 1,06}{1785 \cdot 0,03} = 5,93 \text{ м}^3.$$

Количество колонн синтеза

$$\frac{5,93}{3} = 1,98 \sim 2.$$

Принимаем диаметр колонны 800 мм и высоту 12 м.

Материальный расчет цикла синтеза метанола на 1 *т* метанола-сырца

Принимаем состав свежего газа

CO<sub>2</sub> — 1,44%; CO — 26,2%; H<sub>2</sub> — 68,06%; CH<sub>4</sub> — 1,96%;  
N<sub>2</sub> — 2,34%.

Состав метанола-сырца по практическим данным принимаем следующий:

|                                   |                     |                      |
|-----------------------------------|---------------------|----------------------|
| CH <sub>3</sub> OH                | — 891,5 кг, или 624 | м <sup>3</sup>       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | — 35,5 » »          | 17,3 »               |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH  | — 11,0 » »          | 3,33 »               |
| H <sub>2</sub> O                  | — 62,0 » »          | 76,87 »              |
|                                   | 1000,0 кг           | 721,5 м <sup>3</sup> |

Средний состав газа в водяном конденсаторе примем следующий: CO<sub>2</sub> — 0,8%; CO — 15,5%; H<sub>2</sub> — 69,5%; CH<sub>4</sub> — 7,0%; N<sub>2</sub> — 7,2%.

Количество растворенных в метаноле газов, по данным И. Р. Кривовского (смотри графики X, XI, XII): CO<sub>2</sub> — 5,08 м<sup>3</sup>; CO — 7,5 м<sup>3</sup>; H<sub>2</sub> — 19,75 м<sup>3</sup>; CH<sub>4</sub> — 5,07 м<sup>3</sup>; N<sub>2</sub> — 3,0 м<sup>3</sup>. Всего 40,4 м<sup>3</sup> на 1 *т* метанола.

По практическим данным, количество (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O в растворенных газах составляет 6%, следовательно, общее количество газов, растворенных в жидком метаноле, равно

$$\frac{40,40 \cdot 100}{100 - 6} = 43,00 \text{ м}^3/\text{т},$$

в том числе (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O:

$$43,0 - 40,40 = 2,6 \text{ м}^3/\text{т}.$$

# Состав растворенных газов

| Компоненты | м³    | % объемн. |
|------------|-------|-----------|
| CO₂        | 5,08  | 11,82     |
| CO         | 7,5   | 17,44     |
| H₂         | 19,75 | 45,95     |
| CH₄        | 5,07  | 11,82     |
| N₂         | 3,0   | 6,97      |
| (CH₃)₂O    | 2,6   | 6,0       |
|            | 43,0  | 100,0     |

Содержание O₂ в свежем газе, в количестве ~0,2%, не учитывается в целях упрощения расчета.

Принимаем следующий состав газа после сепаратора в процентах объемных: CO₂ — 0,8%; CO — 15,5%; H₂ — 69,4%; CH₄ + N₂ — 14,3%.

Исходные данные для составления материального баланса приведены в таблице 37.

Таблица 37

| Компоненты | Газы, растворенные в жидком метаноле |       |                     |       | Метанол-сырец |       | Общее количество, м³ |
|------------|--------------------------------------|-------|---------------------|-------|---------------|-------|----------------------|
|            | % объемн.                            | м³    | Удельный вес, кг/м³ | кг    | % объемн.     | м³    |                      |
| CO₂        | 11,82                                | 5,08  | 1,96                | 9,97  | —             | —     | —                    |
| CO         | 17,44                                | 7,5   | 1,25                | 9,37  | —             | —     | —                    |
| H₂         | 45,95                                | 19,75 | 0,0892              | 1,78  | —             | —     | —                    |
| CH₄        | 11,82                                | 5,07  | 0,714               | 3,64  | —             | —     | —                    |
| N₂         | 6,97                                 | 3,0   | 1,25                | 3,75  | —             | —     | —                    |
| CH₃OH      | —                                    | —     | —                   | —     | 86,46         | 624   | —                    |
| (CH₃)₂O    | 6,0                                  | 2,6   | 2,05                | 5,33  | 2,6           | 17,3  | 19,9                 |
| C₄H₉OH     | —                                    | —     | —                   | —     | 0,46          | 3,33  | —                    |
| H₂O        | —                                    | —     | —                   | —     | 10,68         | 76,87 | —                    |
|            | 100,0                                | 43,0  | —                   | 33,84 | 100,0         | 721,5 | —                    |

Введем обозначения:

- $V$  — общий объем газа на 1 т метанола-сырца;
- $N$  — количество азота, м³/т;
- $n$  — содержание азота в объемн. % · 10<sup>-2</sup>;
- $K_u$  — количество CO₂ вступившего в реакцию, м³/т;
- $K$  — количество CO₂, м³/т;
- $k$  — содержание CO₂, в объемн. % · 10<sup>-2</sup>;
- $M$  — количество образовавшегося метана, м³/т;
- $m$  — содержание метана в объемн. % · 10<sup>-2</sup>;
- $H$  — количество водорода, м³/т;
- $h$  — содержание водорода в объемн. % · 10<sup>-2</sup>;
- $C$  — количество CO, м³/т;
- $c$  — содержание CO в объемн. % · 10<sup>-2</sup>;
- $L$  — количество метанола, м³/т;
- $A$  — количество диметилафира, м³/т;
- $I$  — количество изобутанола, м³/т;
- $W$  — количество образующейся воды, м³/т метанола-сырца.

Буквы, стоящие впису принятых обозначений, обозначают:  
 $p$  — продукт,  $k$  — циркуляционный газ,  $F$  — свежий газ,  $i$  —  
 объемный % (N₂ + CH₄) · 10<sup>-2</sup> в циркуляционном газе.

Неизвестные, которые требуется определить:

$V_F$  — объем свежего газа, м³/т метанола-сырца;

$V_k$  — объем продувочного газа, м³/т;

$M$  — количество образовавшегося метана, м³/т;

$K_u$  — количество CO₂ прореагировавшего по реакции (196), м³/т;

$n_k$  — количество N₂ в циркулирующем газе, % объемн.;

$m_k$  — количество метана в циркулирующем газе, % объемн.

## Составление балансовых уравнений

Углекислота, приходящая со свежим газом, расходуется при продувке, поглощается жидким метанолом и идет на реакцию по уравнению (196):

$$V_F K_F = V_k K_k + K_p + K_u. \quad (201)$$

Количество метана в свежем газе и образовавшегося по реакции (194) соответствует количеству метана в циркуляционном газе и в продукте:

$$V_F m_F + M = V_k m_k + M_p. \quad (202)$$

Вода, попавшая в продукт, получается в колонне синтеза при образовании эфира, метана, изобутанола и при восстановлении углекислоты:

$$W = A + M + 3I + K_u. \quad (203)$$

Азот, пришедший со свежим газом, попадает в продукт и в циркуляционный газ:

$$V_F n_F = V_k n_k + N_p. \quad (204)$$

Окись углерода, содержащаяся в свежем газе и образовавшаяся из CO₂ по реакции (196), находится в циркуляционном газе, в продувочных газах, выделяющихся при дросселировании жидкого метанола, в метаноле-сырце и расходуется по реакции (194):

$$V_F C_F + K_u = V_k C_k + C_p + L + 2A + M + 4I. \quad (205)$$

Водород, приходящий со свежим газом, находится в газах, выделившихся при дросселировании продукта, в газах циркуляции и в метаноле-сырце:

$$V_F h_F = V_k h_k + h_p + 2L + 4A + 3M + 8I + K_u. \quad (206)$$

Кроме того, должно быть известно процентное содержание CO + H₂ в свежем газе. Тогда в приведенных шести уравнениях будет 8 неизвестных, а именно:

$$V_F, V_k, n_k, m_k, M, K_u, C_F, h_F.$$

Для составления еще двух недостающих уравнений составляем балансы по инертному газу:

$$n_k + m_k = i; \quad (207)$$

$$C_k + h_k + K_u = 1 - i. \quad (208)$$

Решая все эти уравнения, находим искомые величины:

$$n_k = n_F \frac{(1 + 3i - K_k) B - (i - K_k) D}{(C_F + h_F + 4m_F + 4n_F) B - (n_F + m_F - K_F) D}; \quad (209)$$

$$m_k = i - n_k; \quad (210)$$

$$V_k = \frac{D}{n_k \frac{C_F + h_F + 4m_F + 4n_F}{n_F} - (1 + 3i - K_k)}; \quad (211)$$

$$V_F = V_k \frac{n_k}{n_F} + \frac{N_p}{n_F}; \quad (212)$$

$$M = V_k m_k + M_p - V_F m_F; \quad (213)$$

$$K_u = W - (A + M + 3I); \quad (214)$$

$$C_F = \frac{C_k V_k - (K_u - C_p - L - 2A - M - 4I)}{V_F}; \quad (215)$$

$h_F$  определяется по разности, так как величина  $(C_F + h_F)$  является заданной.

В этих уравнениях вспомогательные величины  $D$  и  $B$  равны:

$$D = C_p + h_p + 3L + 6A + 12I + 4M_p - N_p \frac{C_F + h_F + 4m_F}{n_F}; \quad (216)$$

$$B = M_p + A + 3I + N_p \frac{K_F - m_F}{n_F} - K_p - W. \quad (217)$$

#### Составление материального баланса

Определение вспомогательных величин  $B$  и  $D$ :

$$B = 5,07 + 19,9 + 3,33 \cdot 3 + 3 \frac{0,0144 - 0,0196}{0,0234} - 5,08 - 76,87 = -47,66;$$

$$D = 7,5 + 19,75 + 3 \cdot 624 + 6 \cdot 19,9 + 12 \cdot 3,33 + 4 \cdot 5,07 - 3 \cdot \frac{0,262 + 0,6806 + 4 \cdot 0,0196}{0,0234} = 1947,2.$$

Содержание азота в газе после сепаратора определяется по уравнению (209):

$$n_k = 0,0234 \frac{(1 + 3 \cdot 0,143 - 0,008) \cdot (-47,66) - (0,262 + 0,6806 + 4 \cdot 0,0196 + 4 \cdot 0,0234) \cdot (-47,66) - (0,0143 - 0,008) \cdot 1947,2}{(0,262 + 0,6806 + 4 \cdot 0,0196 + 4 \cdot 0,0234) \cdot 1947,2 - (-47,66) \cdot (-47,66) - (0,0234 + 0,0196 - 0,0144) \cdot 1947,2} = 0,0711, \text{ или } 7,11\%.$$

Содержание метана в циркуляционном газе по уравнению (210),

$$m_k = i - n_k = 0,143 - 0,0711 = 0,0719, \text{ или } 7,19\%.$$

Объем выводимых из системы газов, по уравнению (211)

$$V_k = \frac{1947,2}{0,0711 \cdot \frac{0,262 + 0,6806 + 4 \cdot 0,0196 + 4 \cdot 0,0234}{0,0234} - (1 + 3 \cdot 0,143 - 0,008)} = 990 \text{ м}^3.$$

Объем свежего газа, по уравнению (212),

$$V_F = 990 \frac{0,0711}{0,0234} + \frac{3,0}{0,0234} = 3138,64 \text{ м}^3.$$

Количество образовавшегося метана, по уравнению (213),

$$M = 990 \cdot 0,0719 + 5,07 - 3138,64 \cdot 0,0196 = 14,9 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Количество вступившего в реакцию  $\text{CO}_2$ , по уравнению (214),

$$K_u = 76,87 - (19,9 + 14,9 + 3 \cdot 3,33) = 32,08 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Содержание  $\text{CO}$  в свежем газе, по уравнению (215),

$$C_F = \frac{0,155 \cdot 990 - (32,08 - 7,5 - 624 - 2 \cdot 19,9 - 14,9 - 4 \cdot 3,33)}{3138,64} = 0,262, \text{ т. е. } 26,2\%.$$

#### Определение объемов газа в различных точках цикла

Объем газа после колонны синтеза определяется по процентному содержанию метанола:

$$V_1 = \frac{V_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 100}{\% \text{ CH}_3\text{OH}} = \frac{624 \cdot 100}{3} = 20800 \text{ м}^3,$$

где  $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$  — объем паров метанола,  $\text{м}^3$ ;

3,0 — % метанола в газовой смеси на выходе из колонны синтеза.

В сепараторе отделяется жидкий метанол-сырец с растворенными в нем газами. Определим объем газа после сепаратора:

$$V_2 = 20800 - 721,5 - 43 = 20035,5 \text{ м}^3,$$

где 721,5 — количество газов, соответствующих тонне метанола-сырца,  $\text{м}^3$ ;

43,0 — количество газов, растворенных в жидком метаноле-сырце,  $\text{м}^3$ .

Перед циркуляционным насосом производится отдувка газов из системы. Количество газов, отдуваемых из системы,  $990 \text{ м}^3$ .

Определим объем газа перед циркуляционным насосом:

$$V_3 = V_2 - V_k = 20\,035,5 - 990 = 19\,045,5 \text{ м}^3.$$

Объем газа на входе в колонну синтеза

$$V_4 = V_3 + V_F = 19\,045,5 + 3\,138,64 = 22\,184,14 \text{ м}^3.$$

Определение состава газа в различных точках цикла

Количество водорода, израсходованного в реакциях (192—196):

$$V_{H_2 \text{ реакц.}} = 2L + 4A + 3M + 8I + K_u;$$

$$V_{H_2 \text{ реакц.}} = 2 \cdot 624 + 4 \cdot 19,9 + 3 \cdot 14,9 + 8 \cdot 3,33 + 32,08 = 1431,02 \text{ м}^3.$$

Количество окиси углерода, израсходованной в реакциях (192—196)

$$V_{CO \text{ реакц.}} = 2A + M + L + 4I - K_u;$$

$$V_{CO \text{ реакц.}} = 2 \cdot 19,9 + 14,9 + 624 + 4 \cdot 3,33 - 32,08 = 660,04 \text{ м}^3.$$

Принимаем следующий состав свежего газа:

| Компоненты      | % объемн. | м <sup>3</sup> | кгмол  |
|-----------------|-----------|----------------|--------|
| CO <sub>2</sub> | 1,44      | 45,08          | 2,01   |
| CO              | 26,2      | 820,94         | 36,6   |
| H <sub>2</sub>  | 68,06     | 2137,95        | 95,2   |
| CH <sub>4</sub> | 1,96      | 61,37          | 2,74   |
| N <sub>2</sub>  | 2,34      | 73,3           | 3,27   |
|                 | 100,0     | 3138,64        | 139,82 |

Состав газа после сепаратора:

| Компоненты      | % объемн. | м <sup>3</sup> | кгмол  |
|-----------------|-----------|----------------|--------|
| CO <sub>2</sub> | 0,8       | 160,3          | 7,13   |
| CO              | 15,5      | 3105,0         | 138,5  |
| H <sub>2</sub>  | 69,4      | 13905,2        | 621,5  |
| CH <sub>4</sub> | 7,19      | 1440           | 64,2   |
| N <sub>2</sub>  | 7,11      | 1425           | 63,6   |
|                 | 100,0     | 20035,5        | 894,93 |

Состав продувочного газа:

| Компоненты      | % объемн. | м <sup>3</sup> | кгмол  |
|-----------------|-----------|----------------|--------|
| CO <sub>2</sub> | 0,8       | 7,92           | 0,354  |
| CO              | 15,5      | 153,4          | 6,87   |
| H <sub>2</sub>  | 69,4      | 687,18         | 30,65  |
| CH <sub>4</sub> | 7,19      | 71,2           | 3,18   |
| N <sub>2</sub>  | 7,11      | 70,3           | 3,14   |
|                 | 100,0     | 990,0          | 44,194 |

Состав циркуляционного газа приведен в таблице 38.

Таблица 38

| Компо-<br>ненты | % объемн. | Газ после<br>сепаратора,<br>м <sup>3</sup> | Продувоч-<br>ный газ,<br>м <sup>3</sup> | Циркуляционный газ |         |
|-----------------|-----------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------|---------|
|                 |           |                                            |                                         | м <sup>3</sup>     | кгмол   |
| CO <sub>2</sub> | 0,8       | 160,3                                      | 7,92                                    | 152,38             | 6,776   |
| CO              | 15,5      | 3105,0                                     | 153,4                                   | 2951,6             | 131,63  |
| H <sub>2</sub>  | 69,4      | 13905,2                                    | 687,18                                  | 13218,02           | 590,85  |
| CH <sub>4</sub> | 7,19      | 1440,0                                     | 71,2                                    | 1368,8             | 61,02   |
| N <sub>2</sub>  | 7,11      | 1425,0                                     | 70,3                                    | 1354,7             | 60,46   |
|                 | 100       | 20035,5                                    | 990,0                                   | 19045,5            | 850,736 |

Состав и объем газа перед колонной синтеза показаны в таблице 39.

Таблица 39

| Ком-<br>по-<br>нен-<br>ты | Цирку-<br>ляцион-<br>ный газ,<br>м <sup>3</sup> | Свежий<br>газ, м <sup>3</sup> | Газ перед коло-<br>ной синтеза |         | %<br>объемные | Количе-<br>ство газа<br>перед<br>колонной,<br>кг | %<br>весовые |
|---------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------|---------------|--------------------------------------------------|--------------|
|                           |                                                 |                               | м <sup>3</sup>                 | кгмол   |               |                                                  |              |
| CO <sub>2</sub>           | 152,38                                          | 45,08                         | 197,46                         | 8,786   | 0,89          | 387                                              | 4,16         |
| CO                        | 2951,6                                          | 820,94                        | 3772,54                        | 168,23  | 17,0          | 4713                                             | 50,75        |
| H <sub>2</sub>            | 13218,02                                        | 2137,95                       | 15355,97                       | 686,05  | 69,24         | 1372                                             | 14,84        |
| CH <sub>4</sub>           | 1368,8                                          | 61,37                         | 1430,17                        | 63,76   | 6,44          | 1021                                             | 11,0         |
| N <sub>2</sub>            | 1354,7                                          | 73,3                          | 1428,0                         | 63,73   | 6,4           | 1785                                             | 19,25        |
|                           | 19045,5                                         | 3138,64                       | 22184,14                       | 990,556 | 100,0         | 9278                                             | 100,0        |

Определим состав и объем газа после колонны.

Как было определено выше, количество CO<sub>2</sub>, вступившей в реакцию, равно 32,08 м<sup>3</sup>.

Количество CO<sub>2</sub> на выходе из колонны синтеза составит

$$V_{CO_2} = 197,46 - 32,08 = 165,38 \text{ м}^3.$$

Количество окиси углерода, израсходованной на все реак-  
ции, равно 660,04 м<sup>3</sup>.

Содержание окиси углерода в газовой смеси на выходе из  
колонны синтеза

$$3772,54 - 660,04 = 3112,5 \text{ м}^3.$$

Расход водорода на все реакции равен 1431,02 м<sup>3</sup>.

Количество водорода в газовой смеси на выходе из ко-  
лонны синтеза

$$15\,355,97 - 1431,02 = 13\,924,95 \text{ м}^3.$$

Количество образовавшегося по реакции (194) метана со-  
ставляет 14,9 м<sup>3</sup>.

Количество метана в газовой смеси на выходе из колонны  
синтеза

$$1430,17 - 14,9 = 1415,27 \text{ м}^3.$$

Количество и состав газовой смеси на выходе из колонны синтеза показаны в таблице 40.

Таблица 40

| Компоненты                        | % объемн. | Количество газа |         |        | % весовые |
|-----------------------------------|-----------|-----------------|---------|--------|-----------|
|                                   |           | м³              | кгмол   | кг     |           |
| CO <sub>2</sub>                   | 0,79      | 165,38          | 7,356   | 324    | 3,5       |
| CO                                | 14,95     | 3112,5          | 138,83  | 3887   | 41,9      |
| H <sub>2</sub>                    | 66,97     | 13924,95        | 622,39  | 1244   | 13,4      |
| CH <sub>4</sub>                   | 6,94      | 1445,07         | 64,42   | 1030,7 | 11,1      |
| N <sub>2</sub>                    | 6,87      | 1428,0          | 63,73   | 1785   | 19,25     |
| CH <sub>3</sub> OH                | 3,0       | 624,0           | 27,85   | 891,5  | 9,6       |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | 0,094     | 19,9            | 0,93    | 42,8   | 0,46      |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH  | 0,016     | 3,33            | 0,15    | 11,0   | 0,12      |
| H <sub>2</sub> O                  | 0,37      | 76,87           | 3,44    | 62,0   | 0,67      |
|                                   | 100,0     | 20800,0         | 929,096 | 9278   | 100,0     |

Производительность колонны синтеза метанола:

$\frac{3 \cdot 40\,000}{22\,184,14} \cdot 1000 = 5410 \text{ кг/час}$ , или  $5,41 \text{ т/час}$  метанола-сырца, где 22 184,14 — объем газа на входе в колонну синтеза на 1 т метанола-сырца, м³;

3 — объем катализатора в колонне синтеза, м³.

40 000 — объемная скорость газа на входе в колонну, час⁻¹.

#### Тепловой баланс колонны синтеза метанола и теплообменника

Процесс синтеза метанола протекает автотермично.

Рекуперация тепла прореагировавшей газовой смеси осуществляется в выносном теплообменнике. Температура процесса регулируется вводом к горячей газовой смеси холодного байпасного газа непосредственно в самой колонне.

Для определения температуры газа на выходе из теплообменника решаем совместный тепловой баланс для колонны синтеза и теплообменника, рассматривая их как один аппарат совмещенной конструкции.

Уравнение теплового баланса:

$$V_1 I_1 = V_6 I_2 + Q_{\text{потерь}},$$

где  $V_1$  и  $V_6$  — объемы газа до и после синтеза, м³/час;

$I_1$  и  $I_2$  — теплосодержание газа до синтеза и на выходе из теплообменника, ккал/м³;

$Q_{\text{потерь}}$  — потери тепла в окружающую среду, ккал/час.

По теплосодержанию газовой смеси с различными концентрациями метанола-сырца (рис. 59) находим  $I_1$  при 35° — 9,0 ккал/м³.

По практическим данным для систем с выносным теплообменником принимаем  $Q_{\text{потерь}} = 7800 \text{ ккал/т}$  метанола-сырца.

Из уравнения теплового баланса определяем теплосодержание газовой смеси на выходе из теплообменника:

$$I_2 = \frac{9 \cdot 120\,000 - 7800 \cdot 5,41}{112\,507} = 9,23 \text{ ккал/м}^3.$$

Температуру газа на выходе из теплообменника определяем при  $I_2 = 9,23 \text{ ккал/м}^3$  и  $g_6 = 0,0481 \text{ кг/м}^3$  по рис. 59:  $t_2 = 130^\circ\text{C}$ .

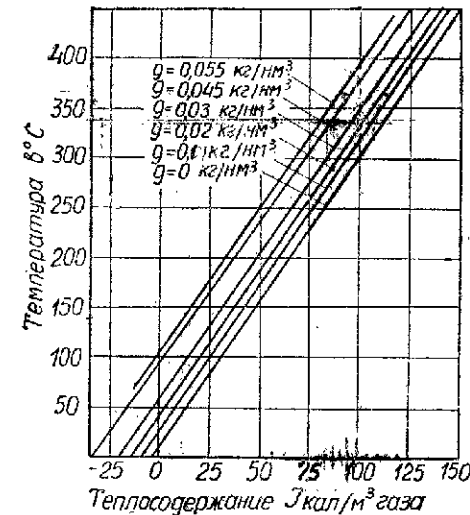


Рис. 59. Теплосодержание газовой смеси с различными концентрациями метанола-сырца  $g$ , кг/м³ газа при  $P=300 \text{ атм}$ .

Уравнение теплового баланса колонны синтеза:

$$(120\,000 - V_6) I_{\text{вх}} + V_6 I_6 = 112\,507 \cdot I_{\text{вых}} + Q_{\text{потерь}},$$

где  $V_6$  — количество байпасного газа, м³/час;

$I_{\text{вх}}$  — теплосодержание газа основного входа, ккал/м³;

$I_6$  — теплосодержание байпасного газа, ккал/м³;

$I_{\text{вых}}$  — теплосодержание газа на выходе из колонны синтеза, ккал/м³;

$Q_{\text{потерь}}$  — потери тепла в окружающую среду, ккал/час.

По рис. 59 определяем

$I_{\text{вх}} = 111 \text{ ккал/м}^3$ , при  $t_{\text{вх}} = 335^\circ\text{C}$  и  $g_0 = 0,0 \text{ кг/м}^3$ ;

$I_6 = 9 \text{ ккал/м}^3$ , при  $t_6 = 35^\circ\text{C}$  и  $g_0 = 0,0 \text{ кг/м}^3$ ;

$I_{\text{вых}} = 93 \text{ ккал/м}^3$ , при  $t_{\text{вых}} = 365^\circ\text{C}$  и  $g_6 = 0,0481 \text{ кг/м}^3$ ;

$$Q_{\text{потерь}} = \frac{7800}{2} \cdot 5,41 = 21100 \text{ ккал/час}.$$

## СВОДНАЯ ТАБЛИЦА

материального баланса на 1 т метанола-сырца

| Компо-<br>ненты                   | Газовая<br>смесь после<br>отдувки |             | Свежий<br>газ |             | Газовая смесь         |                         |                         |             |                       |             | Газы, от-<br>дуваемые<br>из системы             |             | Метанол-<br>сырец |       |              |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|---------------|-------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-----------------------|-------------|-------------------------------------------------|-------------|-------------------|-------|--------------|
|                                   | м³                                | объем,<br>% | м³            | объем,<br>% | На входе<br>в колонну | На выходе<br>из колонны | После кон-<br>денсатора |             | После се-<br>паратора |             | Газы, рас-<br>творенные<br>в жидком<br>метаноле |             | м³                | кг    | %<br>ресурсы |
|                                   |                                   |             |               |             |                       |                         | м³                      | объем,<br>% | м³                    | объем,<br>% | м³                                              | объем,<br>% |                   |       |              |
| CO <sub>2</sub>                   | 152,38                            | 0,8         | 45,08         | 1,44        | 197,46                | 0,89                    | 165,38                  | 0,79        | 160,3                 | 0,8         | 5,08                                            | 11,82       | 7,92              | 0,8   | —            |
| CO                                | 2951,6                            | 15,5        | 820,94        | 26,2        | 3772,54               | 17,0                    | 3112,5                  | 14,95       | 3105,0                | 15,5        | 7,5                                             | 17,44       | 153,4             | 15,5  | —            |
| H <sub>2</sub>                    | 13218,02                          | 69,4        | 2137,95       | 68,06       | 15355,97              | 69,24                   | 13924,95                | 66,97       | 13905,2               | 69,4        | 19,75                                           | 45,95       | 687,18            | 69,4  | —            |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>     | 1368,8                            | 7,19        | 61,37         | 1,96        | 1430,17               | 6,44                    | 1445,07                 | 6,94        | 1440,0                | 7,19        | 5,07                                            | 11,82       | 71,2              | 7,19  | —            |
| N <sub>2</sub>                    | 1354,7                            | 7,11        | 73,3          | 2,34        | 1428,0                | 6,43                    | 1428,0                  | 6,87        | 1425,0                | 7,11        | 3,0                                             | 6,97        | 70,3              | 7,11  | —            |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | —                                 | —           | —             | —           | —                     | —                       | 19,9                    | 0,094       | —                     | —           | 2,6                                             | 6,0         | —                 | —     | —            |
| CH <sub>3</sub> OH                | —                                 | —           | —             | —           | —                     | —                       | 624,0                   | 3,0         | —                     | —           | —                                               | —           | —                 | —     | 35,5         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | —                                 | —           | —             | —           | —                     | —                       | 3,33                    | 0,016       | —                     | —           | —                                               | —           | —                 | —     | 89,15        |
| H <sub>2</sub> O                  | —                                 | —           | —             | —           | —                     | —                       | 76,87                   | 0,37        | —                     | —           | —                                               | —           | —                 | —     | 1,1          |
| Всего                             | 19045,5                           | 100,0       | 3138,64       | 100,0       | 22184,14              | 100,0                   | 20800                   | 100,0       | 20078,5               | 100,0       | 43,0                                            | 100,0       | 990,0             | 100,0 | 6,2          |
| Всего<br>на 1 аг-<br>регат        | 103015                            | —           | 16985         | —           | 120000                | —                       | 112507                  | —           | 108607                | —           | 232                                             | —           | 5360              | —     | 100,0        |
| м³/час                            | —                                 | —           | —             | —           | —                     | —                       | —                       | —           | —                     | —           | —                                               | —           | —                 | —     | —            |

(Принимаем, что 50% всех потерь тепла приходится на колонну синтеза).

Тогда

$$(120\,000 - V_6) \cdot 111 + V_6 \cdot 9 = 112\,507 \cdot 93 + 21\,100,$$

$$\text{откуда } V_6 = 27\,850 \text{ м}^3/\text{час}, \text{ или } \frac{27\,850}{120\,000} \cdot 100 = 23,2\%.$$

Количество газа основного входа

$$V_{\text{осп. вх.}} = 120\,000 - 27\,850 = 92\,150 \text{ м}^3/\text{час}, \text{ т. е.}$$

$\frac{92\,150 \cdot 100}{120\,000} = 76,8\%$  от общего количества газа, подаваемого в колонну синтеза.

Определение количества газа, подаваемого на полки колонны.

Принимаем, что на каждой полке образуется одинаковое количество метанола-сырца, т. е.

$$0,0481 : 6 = 0,00801 \text{ кг/м}^3.$$

Таким образом, содержание метанола-сырца в газе после

$$1\text{-й полки} - g_1 = 0,00801 \text{ кг/м}^3$$

$$2\text{-й} \quad \gg \quad - g_2 = 0,01602 \quad \gg$$

$$3\text{-й} \quad \gg \quad - g_3 = 0,02403 \quad \gg$$

$$4\text{-й} \quad \gg \quad - g_4 = 0,03204 \quad \gg$$

$$5\text{-й} \quad \gg \quad - g_5 = 0,04005 \quad \gg$$

$$6\text{-й} \quad \gg \quad - g_6 = 0,04810 \quad \gg$$

Расчет производим на 1000 м<sup>3</sup> газа, поступающего по основному ходу.

Количество байпасного газа составит

$$\frac{1000}{76,8} \cdot 100 - 1000 = 302 \text{ м}^3.$$

Общее количество газа, поступающего в колонну,

$$1000 + 302 = 1302 \text{ м}^3.$$

Считаем, что сокращение объема газа после каждой полки одинаково и равно

$$\frac{1302(1 - 0,937)}{6} = 13,8 \text{ м}^3,$$

$$\text{где } 0,937 = \frac{20800}{22814,14}.$$

Расчет 1-й полки

Количество газа на выходе из первой полки

$$1000 - 13,8 = 986,2 \text{ м}^3.$$

Уравнение теплового баланса 1-й полки:

$$1000 \cdot I_{335} = 986,2 I_{\text{вых}_1} + Q_{\text{потерь}},$$

где  $I_{335}$  — теплосодержание поступающей газовой смеси, 111 ккал/м<sup>3</sup>;  
 $I_{\text{вых}_1}$  — теплосодержание газовой смеси на выходе из полки, ккал/м<sup>3</sup>.

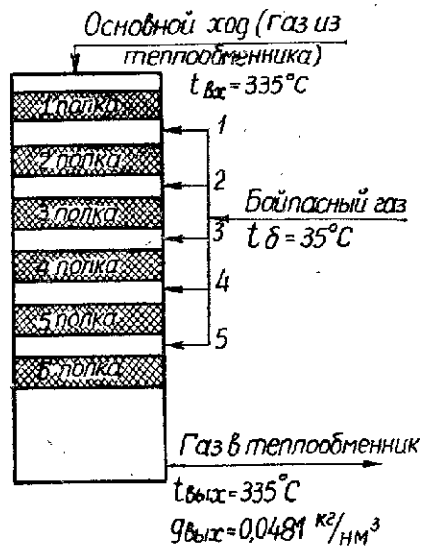


Рис. 60. Схема байпасных вводов газа.

Потери тепла на каждой полке

$$Q_{\text{потерь}} = \frac{7800 \cdot 1302}{22184,14 \cdot 2 \cdot 6} = 382 \text{ ккал},$$

где  $\frac{7800}{2}$  — потери тепла в колонне синтеза на 1 т метанола-сырца, ккал;  
 22184,14 — количество газа на входе в колонну на 1 т метанола-сырца, м<sup>3</sup>;

$$1000 \cdot 111 = 986,2 I_{\text{вых}_1} + 382;$$

$$I_{\text{вых}_1} = \frac{111000 - 382}{986,2} = 112,2 \text{ ккал/м}^3.$$

Температура газа на выходе из 1-й полки  $t_{\text{вых}_1} = 351^\circ\text{C}$ .

Определение количества байпасного газа, добавляемого после 1-й полки (рис. 60)

Уравнение смешения горячей прореагировавшей газовой смеси и холодного байпасного газа (температура газа после смешения принята 335°):

$$986,2 \cdot I_{351} + I_{35} V_{б_1} = (986,2 + V_{б_1}) \cdot I_{335},$$

где  $I_{351}$  — теплосодержание газа при  $g_1 = 0,00801 \text{ кг/м}^3$ , 112,2 ккал/м<sup>3</sup>;  
 $I_{335}$  — теплосодержание газа при  $g_1 = 0,00801 \text{ кг/м}^3$ , 106,0 ккал/м<sup>3</sup>;  
 $I_{35}$  — теплосодержание байпасного газа при  $g_0 = 0,0 \text{ кг/м}^3$ , 9 ккал/м<sup>3</sup>;  
 $V_{б_1}$  — количество байпасного газа, добавляемого после 1-й полки, м<sup>3</sup>.

$$986,2 \cdot 112,2 + 9V_{б_1} = (986,2 + V_{б_1}) \cdot 106; \quad V_{б_1} = 63 \text{ м}^3.$$

Количество газа после смешения

$$986,2 + 63,0 = 1049,2 \text{ м}^3.$$

Концентрация метанола-сырца в газе после смешения

$$C_1 = \frac{986,2 \cdot 0,00801}{1049,2} = 0,00753 \text{ кг/м}^3.$$

Расчет 2-й полки

Уравнение теплового баланса 2-й полки:

$$1049,2 \cdot I_{335} = 1035,4 \cdot I_{\text{вых}_2} + Q_{\text{потерь}},$$

где  $I_{335}$  — теплосодержание газовой смеси, содержащей метанола-сырца 0,00753 кг/м<sup>3</sup>, 106,5 ккал/м<sup>3</sup>;  
 $I_{\text{вых}_2}$  — теплосодержание газовой смеси на выходе из 2-й полки.

$$1049,2 \cdot 106,5 = 1035,4 \cdot I_{\text{вых}_2} + 382; \quad I_{\text{вых}_2} = 107,5 \text{ ккал/м}^3.$$

Температура газа на выходе из 2-й полки, согласно рис. 59,  $t_{\text{вых}_2} = 352^\circ$ .

Определение количества байпасного газа, добавляемого после 2-й полки

Уравнение смешения горячего и холодного газов:

$$1035,4 \cdot I_{\text{вых}_2} + I_{35} V_{б_2} = (1035,4 + V_{б_2}) \cdot I_{335},$$

где  $I_{352}$  — теплосодержание газовой смеси при  $g_2 = 0,01602 \text{ кг/м}^3$ , 107,5 ккал/м<sup>3</sup>;  
 $I_{335}$  — теплосодержание газовой смеси при  $g_2 = 0,01602 \text{ кг/м}^3$ , 101,5 ккал/м<sup>3</sup>;  
 $V_{б_2}$  — количество байпасного газа, добавляемого после 2-й полки, определяем из уравнения

$$1035,4 \cdot 107,5 + V_{б_2} \cdot 9 = (1035,4 + V_{б_2}) \cdot 101,5; \quad V_{б_2} = 67,2 \text{ м}^3.$$

Количество газа после смешения

$$1035,4 + 67,2 = 1102,6 \text{ м}^3.$$

Концентрация метанола-сырца в газе после смешения

$$C_2 = \frac{1035,4 \cdot 0,01602}{1102,6} = 0,01505 \text{ кг/м}^3.$$

Аналогичным образом производятся расчеты 3-й, 4-й, 5-й и 6-й полок.

Температура газов, покидающих 3-ю полку, равна 351°, 4-ю полку — 352°, 5-ю полку — 352° и 6-ю полку — 365°.

Соотношения между газом основного хода и газом, подаваемым по отдельным байпасам, показано в таблице 42.

Таблица 42

| Подача газа в колонну синтеза | Количество газа, подаваемого в колонну синтеза |            |
|-------------------------------|------------------------------------------------|------------|
|                               | м <sup>3</sup>                                 | % объемные |
| Основной ход . .              | 1000,0                                         | 76,8       |
| Байпас 1 . . . .              | 63,0                                           | 4,84       |
| » 2 . . . .                   | 67,2                                           | 5,16       |
| » 3 . . . .                   | 68,0                                           | 5,22       |
| » 4 . . . .                   | 78,3                                           | 6,02       |
| » 5 . . . .                   | 25,5                                           | 1,96       |
|                               | 1302,0                                         | 100,0      |

#### Расчет теплообменника

Температурный режим в теплообменнике:

$$\begin{array}{c} 35^\circ \xrightarrow{\text{Межтрубное пространство}} t_x \\ 130^\circ \xleftarrow{\text{Тружное пространство } 365} \end{array}$$

Уравнение теплового баланса теплообменника:

$$92150(I_x - I_{35}) + Q_{\text{потерь}} = 112507(I_{365} - I_{130}),$$

где  $I_x$  — теплосодержание газа на выходе из межтрубного пространства;

$92150(I_x - 9) + 21100 = 112507(93 - 9,23)$ ;  $I_x = 111 \text{ ккал/м}^3$ ,  
где  $92150 = 120000 \cdot 0,768$ ;  $21100$  — потери теплообменником в окружающее пространство, ккал/час.

Температура газа на выходе из межтрубного пространства теплообменника, согласно рис. 59,  $t_x = 335^\circ$ , ( $g = 0,0 \text{ кг/м}^3$ ).

Количество тепла, передаваемое в теплообменнике от горячего к холодному газу, составляет

$$Q = 112507(93 - 9,23) = 9420000 \text{ ккал/час.}$$

#### Тепловой баланс конденсатора

Охлаждение газа после колонны синтеза метанола проводится в конденсаторе (рис. 61). Вначале газ охлаждается от 130 до 70° конденсатом, который нагревается от 37° до 60°, а затем газ охлаждается от 70 до 25° водой, которая нагревается от 20 до 28°.

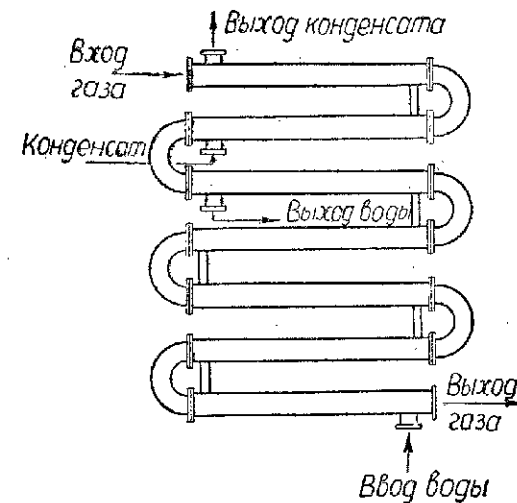


Рис. 61. Схема конденсатора.

#### Приход тепла

$$Q_{\text{общ.}} = Q_{\text{охл.}} + Q_{\text{конд.}},$$

где  $Q_{\text{охл.}}$  — тепло охлаждения газовой смеси, ккал/час;

$Q_{\text{конд.}}$  — теплота конденсации метанола, ккал/час;

$$\begin{aligned} Q_{\text{охл.}} &= 112507(I_{130} - I_{25}) = 112507[9,23 - (-26,5)] = \\ &= 4020000 \text{ ккал/час;} \end{aligned}$$

$$Q_{\text{конд.}} = 3900 \cdot 460 = 1795000 \text{ ккал/час:}$$

$$Q_{\text{общ.}} = 4020000 + 1795000 = 5815000 \text{ ккал/час;}$$

#### Тепловая нагрузка 1-й зоны

Температуру начала конденсации метанола-сырца из газовой смеси определяем по рис. 59 в зависимости от содержания паров метанола в сжатой газовой смеси при 300 атм.

Объемная доля метанола-сырца в газе

$$\frac{5410}{1,43 \cdot 112507} = 0,0336,$$

где 1,43 — удельный вес метанола-сырца, кг/м<sup>3</sup>.

Объемной доле метанола-сырца 0,0336 соответствует температура начала конденсации 128°. Следовательно, сразу же при входе в водяной конденсатор из газовой смеси начинает конденсироваться метанол-сырец. Объемная доля метанола-сырца при температуре 70° и 300 атм равна 0,008. Доля сконденсировавшегося метанола-сырца в 1-м вводе составляет

$$\frac{0,0336 - 0,008}{0,0336} 100 = 76,2\%.$$

Тепловая нагрузка 1-й зоны

$$Q_1 = 112\,507[9,23 - (-12)] + 3900 \cdot 0,762 \cdot 460 = 3\,760\,000 \text{ ккал/час},$$

где  $I_{70}$  — теплосодержание газовой смеси при 70° и  $g = 0,0481 \text{ кг/м}^3 - 12 \text{ ккал/м}^3$ .

Тепловая нагрузка 2-й зоны

$$Q_2 = 5\,815\,000 - 3\,760\,000 = 2\,055\,000 \text{ ккал/час}.$$

Расход конденсата на охлаждение газа в 1-й зоне

$$W = \frac{3\,760\,000}{1000(60 - 37)} = 163,5 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Расход воды во 2-й зоне

$$W = \frac{2\,055\,000}{1000(28 - 20)} = 257 \text{ м}^3/\text{час}.$$

Общая поверхность конденсатора равна 460 м<sup>2</sup> при диаметре труб 83 × 15 мм при 12 параллельных секциях. Длина горизонтальных труб 13 метров.

Выносной теплообменник имеет тепловую нагрузку 9 420 000 ккал/час, при этом газ после колонны синтеза охлаждается от 365 до 130° свежим газом, который нагревается от 35 до 335°. Общая поверхность теплообменника равна 430 м<sup>2</sup>. Теплообменник кожухотрубчатый. Количество трубок — 1026,  $l = 11,2 \text{ м}$ ,  $d = 14 \times 2 \text{ мм}$ .

Электроподогреватель включается только на период разогрева и восстановления катализатора.

Потребная мощность электроподогревательного устройства определяется по формуле

$$W = \frac{Q}{860\tau\eta} \text{ квт},$$

где  $Q$  — расход тепла, ккал/час;

$\tau$  — время разогрева, час;

$\eta$  — электрический к. п. д. подогревателя (равен 0,95).

Максимальный расход тепла при разогреве колонны

$$Q = 10\,000 \cdot 3 \cdot 0,335 \cdot 20 = 201\,000 \text{ ккал/час},$$

где 10 000 — объемная скорость, час<sup>-1</sup>;

3 — объем катализатора, м<sup>3</sup>;

0,335 — средняя теплоемкость газа, ккал/м<sup>3</sup>;

20 — скорость разогрева колонны, равная 20° в час.

Потребная мощность электроподогревателя с учетом 5% потерь тепла в окружающую среду

$$W = \frac{201\,000}{860 \cdot 1 \cdot 0,95} 1,05 = 258 \text{ квт}.$$

## ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Эпштейн. Химия и технология связанного азота. ОНТИ, М., 1939.  
 А. А. Введенский. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949.  
 Н. А. Конюхов. Бюлл. по обмену опытом в азотной промышленности № 3—4, Госхимиздат, 1957.  
 Л. М. Чашник. «Журн. хим. промышленности» № 4, 366 (1935), Справочная книжка азотчика, ГИАП, М., 1944.  
 А. В. Фрост. «Журн. общей химии», 1, 373 (1931).  
 Б. Н. Долгов. Катализ в органической химии. Госхимиздат, 1949.  
 Б. Н. Долгов. Методы химического использования окислов углерода. ОНТИ, Ленинград, 1936.

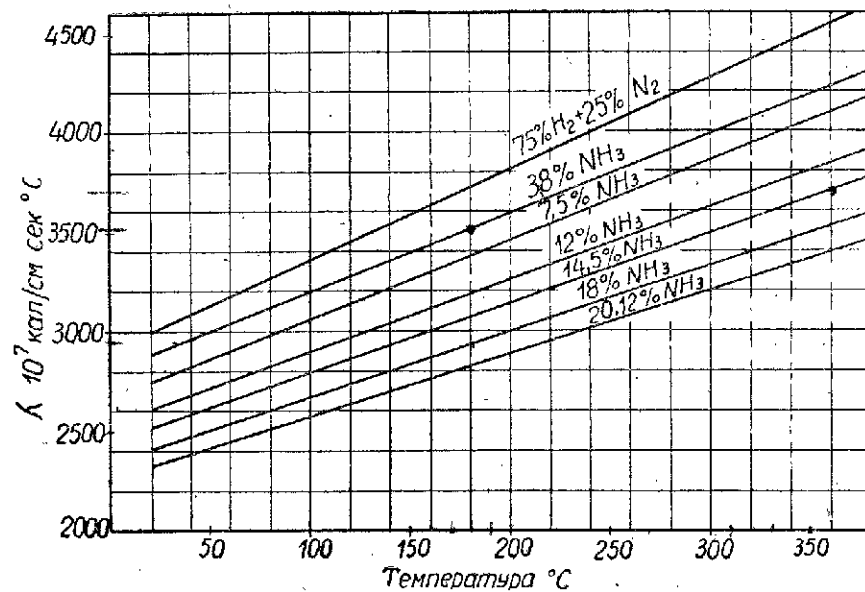


Рис. VIII. Теплопроводность азото-водородо-аммиачной смеси при  $P = 300 \text{ атм.}$

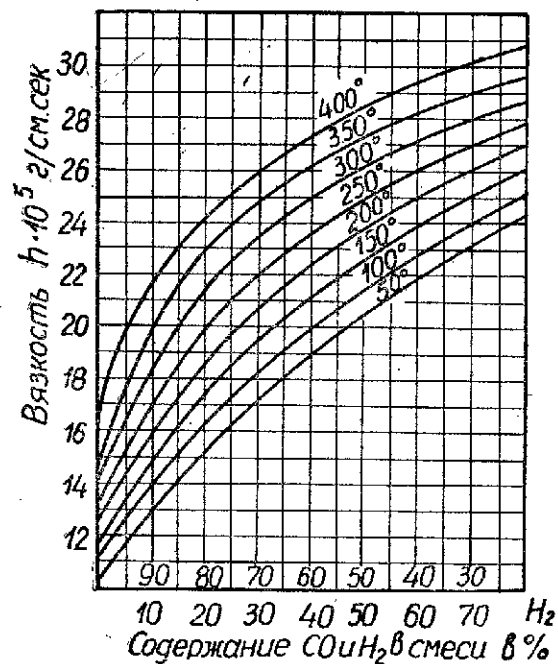


Рис. IX. Вязкость смесей  $\text{CO} + \text{H}_2$  при  $P = 300 \text{ атм.}$

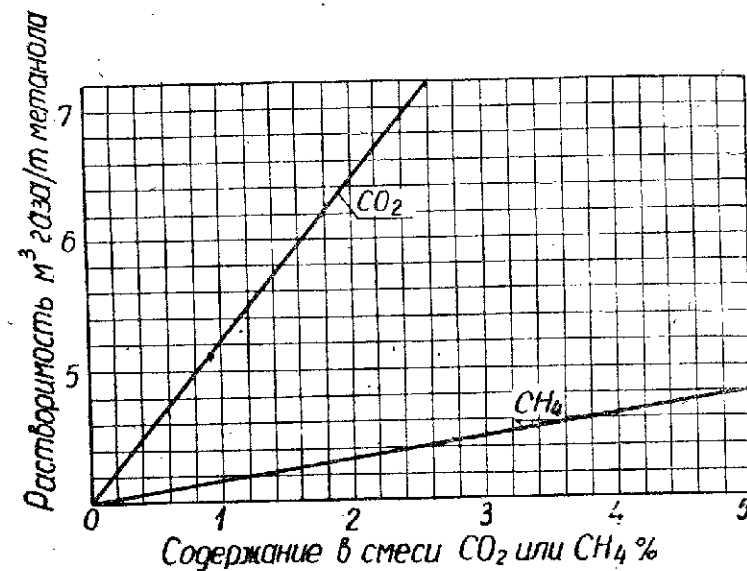


Рис. X. Растворимость  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в метаноле при  $P = 300 \text{ атм}$  и  $t = 25^\circ\text{C.}$

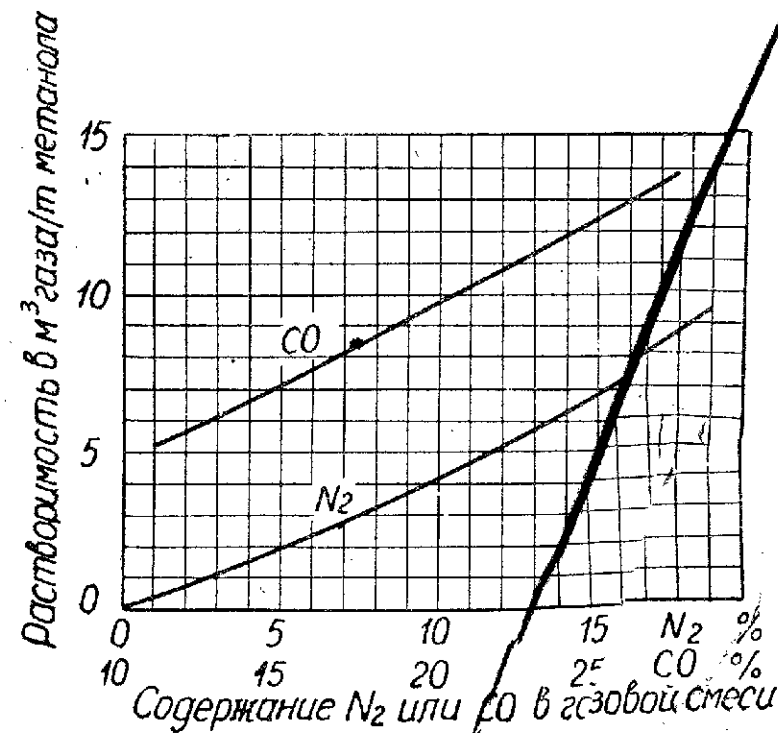


Рис. XI. Растворимость  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  в метаноле при  $P = 300 \text{ атм}$  и  $t = 25^\circ\text{C.}$

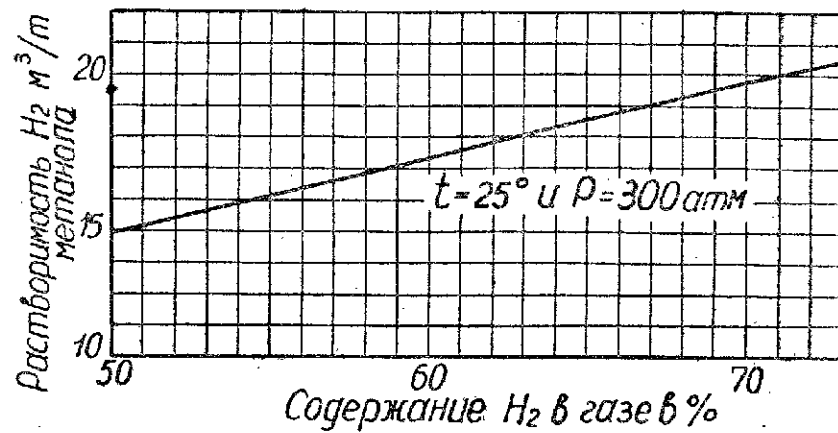


Рис. XII. Растворимость  $H_2$  в метаноле при  $P = 300$  атм и  $t = 25^\circ C$ .

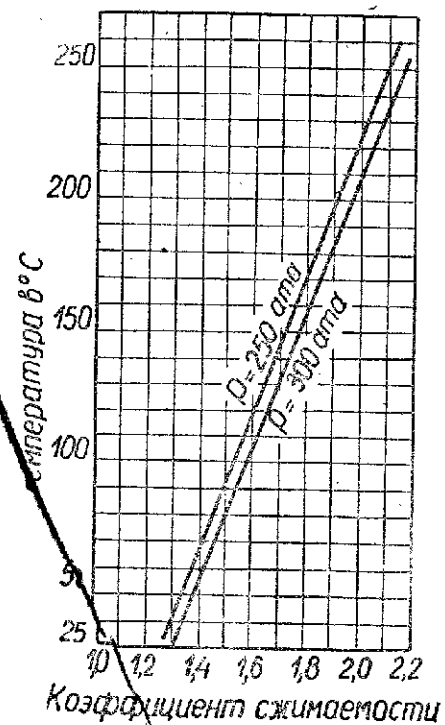


Рис. XIII. Коэффициент сжимаемости смеси  $CO + 2H_2$ .

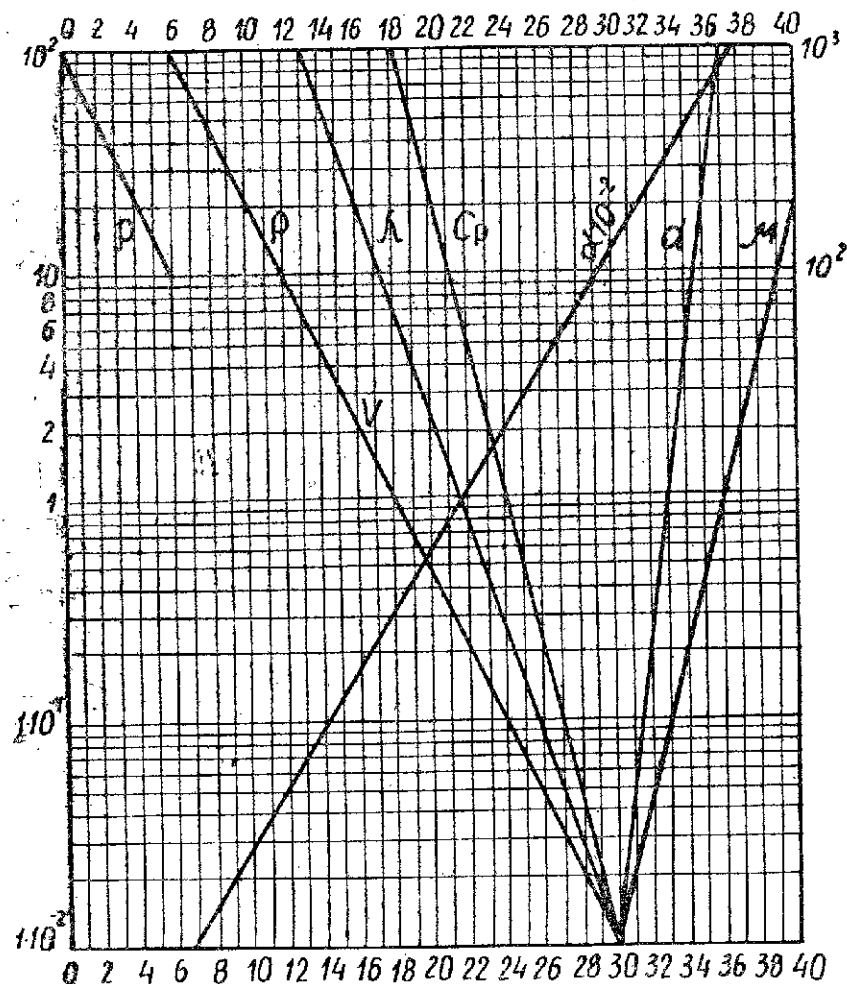


Рис. XIV. Номограмма.  $Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$ .  $A = 170$ ;  $d$  — м;  $\mu$  — сантипуазы;  $\lambda$  — ккал/м. час. град.  $C_p$  — ккал/кг.  $^\circ C$ ;  $V$  — м/сек;  $\rho$  — кг. сек/м³.

Значения входящих в формулу физических констант откладываются на оси ординат и проводят прямые, параллельные оси абсцисс, до пересечения с соответствующими прямыми. На оси абсцисс определяются значения  $K$ . Складываются все значения  $K$  и полученную сумму  $\Sigma K$  вычитают из постоянной номограммы  $A$ . Полученное значение  $A - \Sigma K$  откладывают на оси абсцисс и проводят линию до пересечения с линией  $\alpha$ . На оси ординат против этой точки отсчитывают значение  $\alpha$ .

# i-t-ДИАГРАММА ДЛЯ МЕТАНОЛА

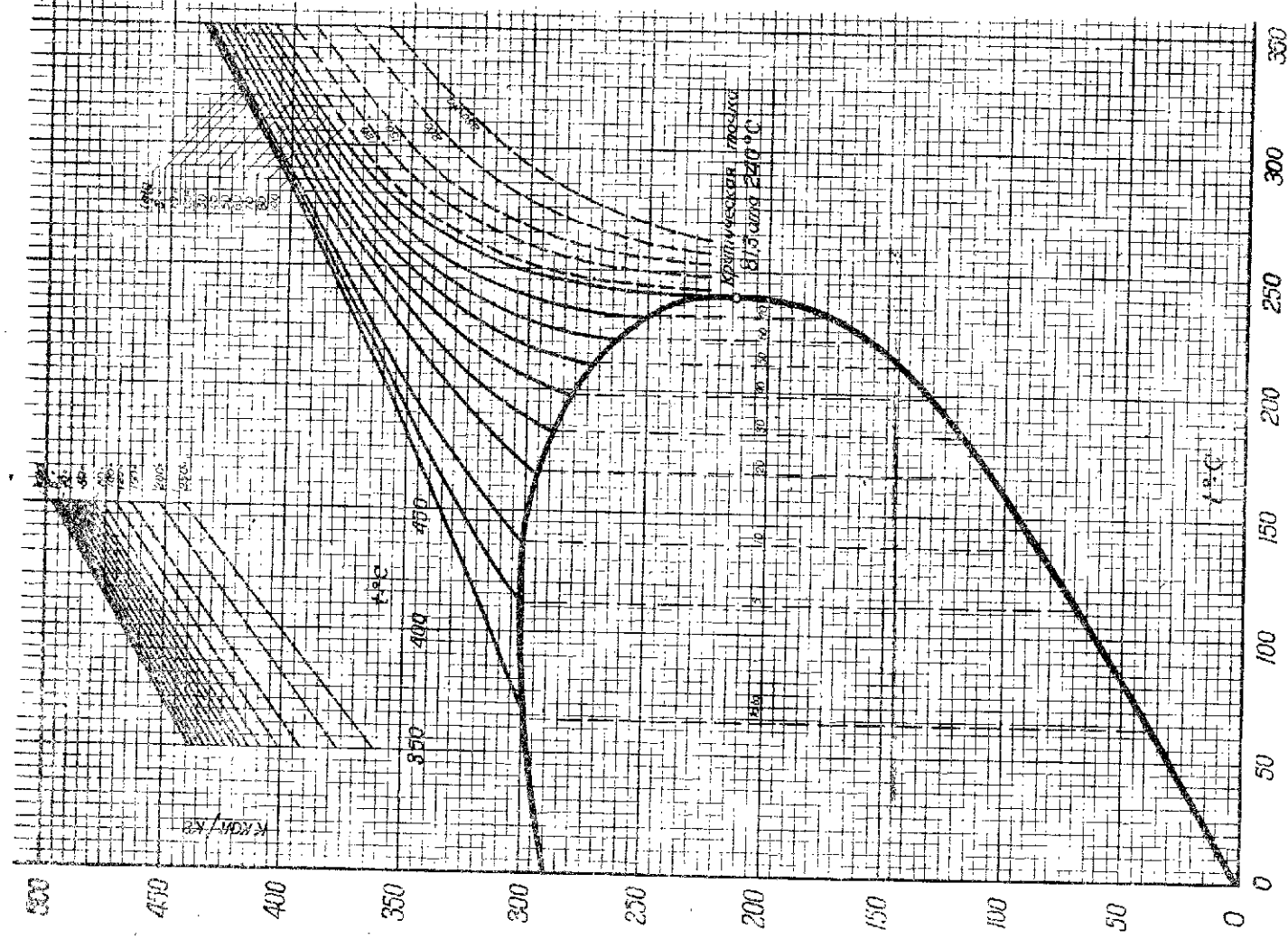


Рис. XV.

$\gamma$  к кал/нмэ

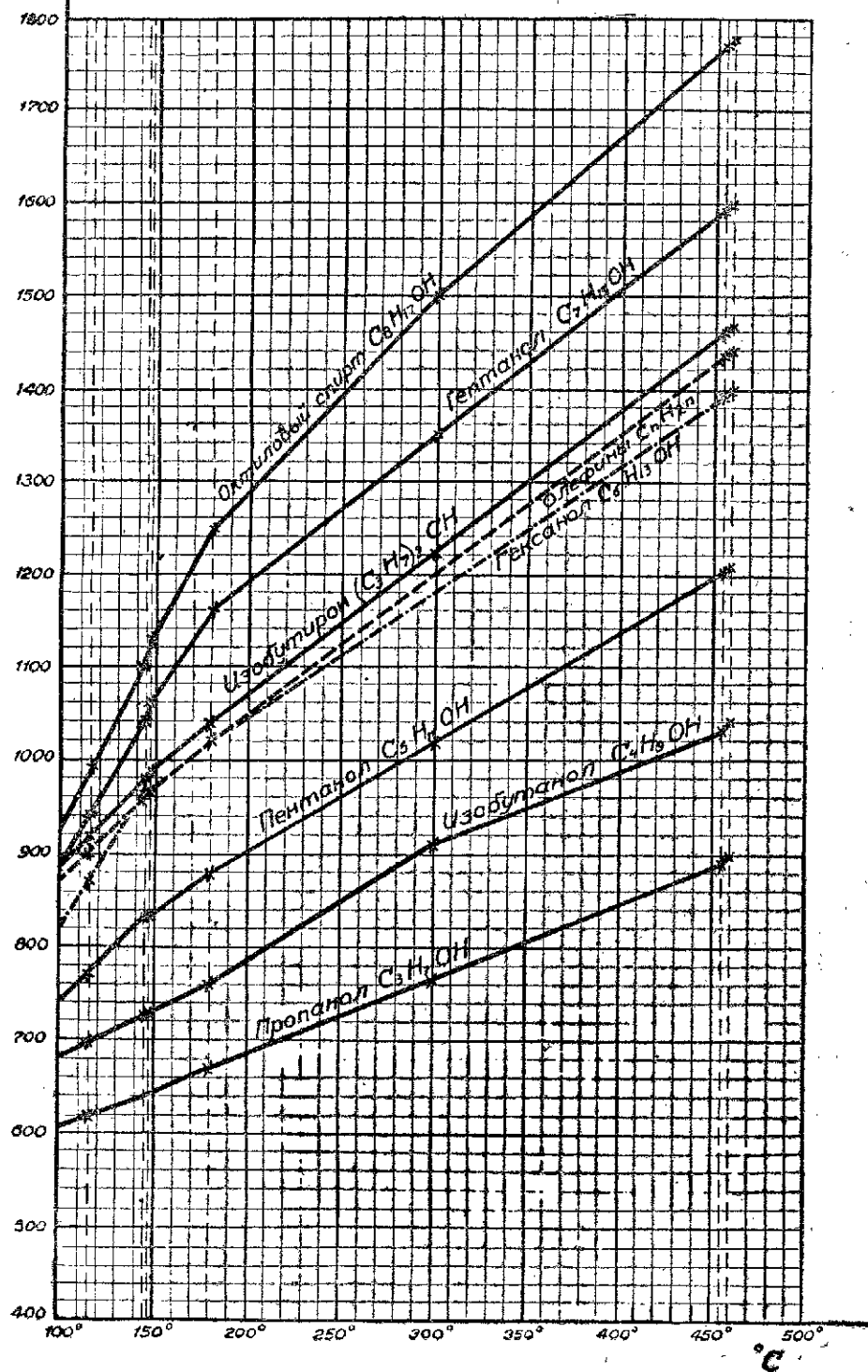


Рис. XVI. I—t диаграмма для спиртов и олеоринов.

Таблица I

Насыщенные пары аммиака ( $NH_3$ )

| Темпера-<br>тура, °C | Давление<br>атм | Удельный объем             |                          | Объемный вес                    |                               | Энтальпия,<br>ккал/кг |               | Теплота<br>испарения,<br>$r = i'' - i'$ ,<br>ккал/кг |        | Энтропия,<br>ккал/кг·°K |               |
|----------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------|------------------------------------------------------|--------|-------------------------|---------------|
|                      |                 | Жидкости<br>$v'$ ,<br>л/кг | Пара<br>$v''$ ,<br>м³/кг | Жидкости<br>$\gamma'$ ,<br>кг/л | Пара<br>$\gamma''$ ,<br>кг/м³ | Жид-<br>кости<br>$i'$ | Пара<br>$i''$ |                                                      |        | Жид-<br>кости<br>$S'$   | Пара<br>$S''$ |
| -70                  | 0,1114          | 1,3788                     | 9,009                    | 0,7253                          | 0,1110                        | 25,9                  | 375,7         | 349,8                                                | 0,6878 | 2,4101                  | 2,4101        |
| -60                  | 0,2233          | 1,4010                     | 4,699                    | 0,7138                          | 0,2128                        | 36,1                  | 380,0         | 343,9                                                | 0,7366 | 2,3507                  | 2,3507        |
| -50                  | 0,4168          | 1,4245                     | 2,623                    | 0,7020                          | 0,3812                        | 46,2                  | 384,1         | 337,9                                                | 0,7882 | 2,2978                  | 2,2978        |
| -40                  | 0,7318          | 1,4493                     | 1,550                    | 0,6900                          | 0,645                         | 56,8                  | 388,1         | 331,3                                                | 0,8295 | 2,2510                  | 2,2510        |
| -35                  | 0,9303          | 1,4623                     | 1,2151                   | 0,6839                          | 0,823                         | 62,08                 | 390,03        | 327,95                                               | 0,8520 | 2,2294                  | 2,2294        |
| -30                  | 1,2190          | 1,4757                     | 0,9630                   | 0,6777                          | 1,038                         | 67,42                 | 391,91        | 324,49                                               | 0,8742 | 2,2090                  | 2,2090        |
| -25                  | 1,546           | 1,4895                     | 0,7712                   | 0,6714                          | 1,297                         | 72,78                 | 393,72        | 320,94                                               | 0,8960 | 2,1896                  | 2,1896        |
| -20                  | 1,940           | 1,5037                     | 0,6236                   | 0,6650                          | 1,604                         | 78,17                 | 395,46        | 317,29                                               | 0,9117 | 2,1710                  | 2,1710        |
| -15                  | 2,410           | 1,5185                     | 0,5087                   | 0,6585                          | 1,966                         | 83,59                 | 397,12        | 313,53                                               | 0,9385 | 2,1532                  | 2,1532        |
| -10                  | 2,966           | 1,5338                     | 0,4184                   | 0,6520                          | 2,390                         | 89,03                 | 398,67        | 309,64                                               | 0,9593 | 2,1362                  | 2,1362        |
| -5                   | 3,619           | 1,5496                     | 0,3469                   | 0,6453                          | 2,883                         | 94,50                 | 400,14        | 305,64                                               | 0,9798 | 2,1199                  | 2,1199        |
| 0                    | 4,379           | 1,5660                     | 0,2897                   | 0,6384                          | 3,452                         | 100,00                | 401,52        | 301,52                                               | 1,0000 | 2,1041                  | 2,1041        |
| 5                    | 5,259           | 1,5831                     | 0,2435                   | 0,6317                          | 4,108                         | 105,54                | 402,80        | 297,26                                               | 1,0200 | 2,0889                  | 2,0889        |
| 10                   | 6,271           | 1,6008                     | 0,2058                   | 0,6247                          | 4,859                         | 111,11                | 403,95        | 293,84                                               | 1,0397 | 2,0741                  | 2,0741        |
| 15                   | 7,427           | 1,6193                     | 0,1749                   | 0,6175                          | 5,718                         | 116,72                | 404,99        | 290,27                                               | 1,0592 | 2,0598                  | 2,0598        |
| 20                   | 8,741           | 1,6386                     | 0,1494                   | 0,6103                          | 6,694                         | 122,38                | 405,93        | 286,55                                               | 1,0785 | 2,0459                  | 2,0459        |
| 25                   | 10,225          | 1,6588                     | 0,1283                   | 0,6028                          | 7,795                         | 128,09                | 406,75        | 282,84                                               | 1,0976 | 2,0324                  | 2,0324        |
| 30                   | 11,895          | 1,6800                     | 0,1107                   | 0,5952                          | 9,034                         | 133,84                | 407,43        | 278,66                                               | 1,1165 | 2,0191                  | 2,0191        |
| 35                   | 13,765          | 1,7023                     | 0,0959                   | 0,5875                          | 10,431                        | 139,65                | 407,97        | 273,59                                               | 1,1352 | 2,0061                  | 2,0061        |
| 40                   | 15,850          | 1,7257                     | 0,0833                   | 0,5795                          | 12,005                        | 145,52                | 408,37        | 268,32                                               | 1,1588 | 1,9933                  | 1,9933        |
| 45                   | 18,165          | 1,7504                     | 0,0726                   | 0,5713                          | 13,774                        | 151,43                | 408,61        | 262,85                                               | 1,1722 | 1,9807                  | 1,9807        |
| 50                   | 20,727          | 1,7766                     | 0,0635                   | 0,5629                          | 15,756                        | 157,40                | 408,69        | 252,29                                               | 1,1904 | 1,9681                  | 1,9681        |

Основные физические свойства газов

Таблица II

| Газ               | Молекулярный вес, M | Газовая постоянная R, кДж/кг·град | Удельный вес при 0°С и 760 мм рт. ст., кг/м³ | Критические параметры           |                               |                                  | Коэффициент сжимаемости при 20°С и 150 атм | Жидкость при 760 мм рт. ст.             |                               |                                  |                                  | Объем газа, образующегося из 1 г жидкости, V, л | Температура кипения, °С |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|
|                   |                     |                                   |                                              | Температура t <sub>к</sub> , °С | Давление P <sub>к</sub> , атм | Плотность d <sub>к</sub> , кг/м³ |                                            | Температура кипения t <sub>к</sub> , °С | Температура на разложения, °С | Плотность d <sub>ж</sub> , кг/м³ | Плотность d <sub>ж</sub> , кг/м³ |                                                 |                         |
| Азот              | 28,02               | 30,26                             | 1,2507                                       | -146,9                          | 33,54                         | 311,0                            | 1,019                                      | -195,8                                  | 47,58                         | 808                              | 808                              | 646                                             | -210,0                  |
| Аммиак            | 17,03               | 49,79                             | 0,7714                                       | +132,4                          | 111,5                         | 235                              | —                                          | -33,4                                   | 327,1                         | 683                              | 683                              | 885                                             | -77,7                   |
| Аргон             | 39,94               | 21,23                             | 1,7839                                       | -122,4                          | 48,00                         | 531                              | 0,940                                      | -185,8                                  | 38,9                          | 1403                             | 1403                             | 787                                             | -189,3                  |
| Ацетилен          | 26,04               | 32,56                             | 1,1709                                       | +35,2                           | 61,7                          | 231                              | —                                          | -83,8                                   | 149,1                         | 632                              | 632                              | 531                                             | -80,6                   |
| Водород           | 2,016               | 42,06                             | 0,08987                                      | -259,9                          | 12,80                         | 31,0                             | 1,091                                      | -252,8                                  | 107,3                         | 70,9                             | 70,9                             | 789                                             | -259,2                  |
| Воздух (сухой) *  | 28,97               | 29,27                             | 1,2928                                       | -140,7                          | 37,2                          | 340,5                            | 0,999                                      | -191,8                                  | 49,07                         | 861                              | 861                              | 666                                             | -213                    |
| Гелий             | 4,003               | 211,8                             | 0,1785                                       | -268,0                          | 2,26                          | 69,3                             | 1,066                                      | -268,9                                  | 4,92                          | 125                              | 125                              | 700                                             | -272,2                  |
| Двуокись углерода | 44,01               | 19,27                             | 1,9768                                       | +31,0                           | 72,9                          | 468                              | 0,294                                      | -78,5                                   | 88,2                          | 1173                             | 1173                             | 596                                             | -56,6                   |
| Кислород          | 32,00               | 26,49                             | 1,4290                                       | -118,8                          | 49,71                         | 429,9                            | 0,937                                      | -183,0                                  | 50,92                         | 1140                             | 1140                             | 798                                             | -218,4                  |
| Криптон           | 83,7                | 10,13                             | 3,745                                        | -63,8                           | 54,18                         | 908,5                            | 0,692                                      | -153,2                                  | 25,7                          | 2160                             | 2160                             | 578                                             | -157,2                  |
| Ксенон            | 131,3               | 6,457                             | 5,897                                        | +16,6                           | 57,64                         | 1099                             | 0,392                                      | -108,1                                  | 23,0                          | 2063                             | 2063                             | 520                                             | -111,9                  |
| Метан             | 16,04               | 52,86                             | 0,7168                                       | -82,5                           | 45,8                          | 162                              | 0,819                                      | -161,5                                  | 121,8                         | 424                              | 424                              | 592                                             | -182,5                  |
| Неон              | 20,18               | 42,01                             | 0,8999                                       | -228,7                          | 26,86                         | 483,5                            | 1,071                                      | -246,1                                  | 21,7                          | 1204                             | 1204                             | 1308                                            | -248,6                  |
| Озон              | 48,00               | 17,66                             | 2,22                                         | -5                              | 67                            | 537                              | —                                          | -112,4                                  | 60,0                          | —                                | —                                | —                                               | -251,4                  |
| Оксиген           | 32,01               | 30,27                             | 1,2500                                       | -140,2                          | 34,53                         | 301                              | 1,007                                      | -191,5                                  | 51,6                          | 814                              | 814                              | 651                                             | -205,0                  |
| Пропан            | 44,09               | 19,23                             | 2,0037                                       | +96,8                           | 42,01                         | 220                              | —                                          | -42,6                                   | 101,8                         | 582                              | 582                              | 290                                             | -189,9                  |
| Пропилен          | 42,08               | 20,15                             | 1,915                                        | +92,0                           | 45,61                         | 233                              | —                                          | -47,7                                   | 105,0                         | 610,4                            | 610,4                            | 31                                              | -185,2                  |
| Фреон-12          | 120,9               | 7,011                             | 5,510                                        | +111,5                          | 38,7                          | 555                              | —                                          | -29,8                                   | 39,9                          | 1486                             | 1486                             | 270                                             | -155,0                  |
| Этан              | 30,07               | 28,19                             | 1,357                                        | +32,3                           | 48,20                         | 203                              | —                                          | -88,6                                   | 121,0                         | 546,2                            | 546,2                            | 403                                             | -183,6                  |
| Этилен            | 28,05               | 30,22                             | 1,2605                                       | +9,9                            | 50,50                         | 227                              | 0,441                                      | -103,5                                  | 115,3                         | 610,4                            | 610,4                            | 484                                             | -169,4                  |

\* Состав воздуха, % объем. N<sub>2</sub> — 78,03; O<sub>2</sub> — 20,99; Ar — 0,933; CO<sub>2</sub> — 0,030; H<sub>2</sub> — 0,01; Ne — 0,018; He — 0,0005; Kr — 0,0001; Xe — 0,0,9.

\*\* Для ацетилена и двуокиси углерода — температура возгонки; для воздуха: t = -191,8 — температура начала конденсации; t = -193,7 — температура начала кипения.

Таблица III

Давление паров воды  
P — давление паров, мм рт. ст.

| °С  | P     | °С | P     | °С | P     | °С  | P      |
|-----|-------|----|-------|----|-------|-----|--------|
| -10 | 2,149 | 17 | 14,53 | 45 | 71,88 | 73  | 265,7  |
| -9  | 2,326 | 18 | 15,48 | 46 | 75,65 | 74  | 277,2  |
| -8  | 2,514 | 19 | 16,43 | 47 | 79,60 | 75  | 289,1  |
| -7  | 2,715 | 20 | 17,54 | 48 | 83,71 | 76  | 301,4  |
| -6  | 2,931 | 21 | 18,65 | 49 | 88,02 | 77  | 314,1  |
| -5  | 3,163 | 22 | 19,83 | 50 | 92,51 | 78  | 327,3  |
| -4  | 3,410 | 23 | 21,07 | 51 | 97,20 | 79  | 341,0  |
| -3  | 3,673 | 24 | 22,38 | 52 | 102,1 | 80  | 355,1  |
| -2  | 3,956 | 25 | 23,76 | 53 | 107,2 | 81  | 369,7  |
| -1  | 4,258 | 26 | 25,21 | 54 | 112,5 | 82  | 384,9  |
| 0   | 4,579 | 27 | 26,74 | 55 | 118,0 | 83  | 400,6  |
| +1  | 4,926 | 28 | 28,35 | 56 | 123,8 | 84  | 416,8  |
| 2   | 5,294 | 29 | 30,04 | 57 | 129,8 | 85  | 433,6  |
| 3   | 5,685 | 30 | 31,82 | 58 | 136,1 | 86  | 450,9  |
| 4   | 6,101 | 31 | 33,70 | 59 | 142,6 | 87  | 468,7  |
| 5   | 6,543 | 32 | 35,66 | 60 | 149,4 | 88  | 487,1  |
| 6   | 7,013 | 33 | 37,73 | 61 | 156,4 | 89  | 506,1  |
| 7   | 7,513 | 34 | 39,90 | 62 | 163,8 | 90  | 525,76 |
| 8   | 8,045 | 35 | 42,18 | 63 | 171,4 | 91  | 546,05 |
| 9   | 8,609 | 36 | 44,56 | 64 | 179,3 | 92  | 566,99 |
| 10  | 9,209 | 37 | 47,07 | 65 | 187,5 | 93  | 588,60 |
| 11  | 9,84  | 38 | 49,69 | 66 | 196,1 | 94  | 610,90 |
| 12  | 10,52 | 39 | 52,44 | 67 | 205,0 | 95  | 633,90 |
| 13  | 11,23 | 40 | 55,32 | 68 | 214,2 | 96  | 657,62 |
| 14  | 11,99 | 41 | 58,34 | 69 | 223,7 | 97  | 682,07 |
| 15  | 12,79 | 42 | 61,50 | 70 | 233,7 | 98  | 707,27 |
| 16  | 13,63 | 43 | 64,80 | 71 | 243,9 | 99  | 733,24 |
|     |       | 44 | 68,26 | 72 | 254,6 | 100 | 760,00 |

Таблица IV  
Значения средней молекулярной теплоемкости,  $\text{ккал/кгмол} \cdot \text{град}$ , от  $0^\circ$  до  $t^\circ\text{C}$  при  $P = 1 \text{ атм}$

| Тем-<br>пера-<br>тура,<br>$^\circ\text{C}$ | Азот  | Аммиак | Водород | Воздух | Двуокись<br>азота | Двуокись<br>углерода | Кисло-<br>род | Метан  | Метанол | Окись<br>азота | Окись<br>углерода | Этилен |
|--------------------------------------------|-------|--------|---------|--------|-------------------|----------------------|---------------|--------|---------|----------------|-------------------|--------|
| 0                                          | 6,771 | 8,544  | 6,919   | 6,846  | 7,947             | 8,996                | 6,953         | 7,957  | 8,107   | 6,870          | 6,787             | 9,40   |
| 100                                        | 6,850 | 8,948  | 6,930   | 6,879  | 8,284             | 9,350                | 7,070         | 8,730  | 9,217   | 6,973          | 6,880             | 10,50  |
| 200                                        | 6,930 | 9,340  | 6,940   | 6,913  | 8,614             | 9,680                | 7,150         | 9,465  | 10,288  | 7,072          | 6,965             | 11,60  |
| 300                                        | 7,007 | 9,721  | 6,960   | 6,948  | 8,939             | 10,000               | 7,280         | 10,177 | 11,321  | 7,167          | 7,050             | 12,7   |
| 400                                        | 7,078 | 10,090 | 6,978   | 6,984  | 9,259             | 10,300               | 7,378         | 10,860 | 12,315  | 7,258          | 7,130             | 13,8   |
| 500                                        | 7,150 | 10,447 | 6,996   | 7,020  | 9,573             | 10,584               | 7,470         | 11,512 | 13,270  | 7,345          | 7,208             | 14,9   |
| 600                                        | 7,218 | 10,792 | 7,017   | 7,058  | 9,980             | 10,853               | 7,558         | 12,140 | 14,186  | 7,427          | 7,283             | 16,0   |
| 700                                        | 7,286 | 11,126 | 7,040   | 7,096  | 10,183            | 11,100               | 7,641         | 12,738 | —       | 7,506          | 7,356             | 17,1   |
| 800                                        | 7,349 | 11,448 | 7,065   | 7,135  | 10,479            | 11,340               | 7,719         | 13,310 | —       | 7,580          | 7,425             | 18,2   |
| 900                                        | 7,411 | 11,758 | 7,092   | 7,175  | 10,770            | 11,559               | 7,791         | 13,788 | —       | 7,651          | 7,491             | 19,3   |
| 1000                                       | 7,471 | 12,056 | 7,121   | 7,216  | 11,055            | 11,761               | 7,859         | 14,370 | —       | 7,717          | 7,554             | 20,4   |
| 1100                                       | 7,528 | —      | 7,151   | 7,258  | 11,334            | 11,947               | 7,921         | 14,857 | —       | 7,779          | 7,614             | 21,5   |
| 1200                                       | 7,583 | —      | 7,183   | 7,300  | 11,608            | 12,016               | 7,978         | 15,317 | —       | 7,837          | 7,671             | 22,6   |
| 1300                                       | 7,635 | —      | 7,218   | 7,344  | 11,876            | 12,269               | 8,030         | 15,749 | —       | —              | 7,724             | —      |
| 1400                                       | 7,686 | —      | 7,254   | 7,388  | 12,138            | 12,406               | 8,077         | 16,154 | —       | —              | 7,775             | —      |
| 1500                                       | 7,735 | —      | 7,291   | 7,433  | 12,395            | 12,525               | 8,119         | 16,529 | —       | —              | 7,823             | —      |

Таблица V  
Средне-молекулярные теплоемкости газов и паров при 1 атм

|                        |                               |                             |                    |
|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| $\text{H}_2$           | $6,919 + 0,000109t$           | $+ 0,093 \cdot 10^{-6}t^2$  | $(0 - 1700^\circ)$ |
| $\text{O}_2$           | $6,953 + 0,001163t$           | $- 0,257 \cdot 10^{-6}t^2$  | $(0 - 1700^\circ)$ |
| $\text{N}_2$           | $6,771 + 0,000815t$           | $- 0,115 \cdot 10^{-6}t^2$  | $(0 - 1700^\circ)$ |
| $\text{CO}$            | $6,787 + 0,00092t$            | $- 0,153 \cdot 10^{-6}t^2$  | $(0 - 1700^\circ)$ |
| $\text{CO}_2$          | $8,996 + 0,003590t$           | $- 0,825 \cdot 10^{-6}t^2$  | $(0 - 1700^\circ)$ |
| $\text{CH}_4$          | $7,957 + 0,007809t$           | $- 0,1396 \cdot 10^{-6}t^2$ | $(0 - 1700^\circ)$ |
| $\text{NH}_3$          | $8,544 + 0,00410t$            | $- 0,588 \cdot 10^{-6}t^2$  | $(0 - 1000^\circ)$ |
| $\text{NO}_2$          | $7,947 + 0,003394t$           | $- 0,286 \cdot 10^{-6}t^2$  |                    |
| »                      | $7,00 + 0,003557t$            | $- 0,286 \cdot 10^{-6}t^2$  |                    |
| $\text{NO}$            | $6,87 + 0,001051t$            | $- 0,204 \cdot 10^{-6}t^2$  | $(0 - 1200^\circ)$ |
| Воздух                 | $6,76 + 0,000303T$            | $+ 0,0433 \cdot 10^{-6}T^2$ | $(0 - 2000^\circ)$ |
| $\text{C}_2\text{H}_4$ | $2,08 + 15,55 \cdot 10^{-3}T$ | $- 3,553 \cdot 10^{-6}T^2$  | $(0 - 1200^\circ)$ |
| $\text{CH}_3\text{OH}$ | $4,88 + 12,35 \cdot 10^{-3}T$ | $- 1,936 \cdot 10^{-6}T^2$  | $(0 - 400^\circ)$  |

Таблица VI  
Теплоемкости компонентов газовой смеси под давлением 300 атм,  
 $\text{ккал/моль}, ^\circ\text{C}$

| Компоненты<br>$t^\circ\text{C}$ | Азот | Водород | Двуокись<br>углерода | Метанол | Метан | Окись<br>углерода |
|---------------------------------|------|---------|----------------------|---------|-------|-------------------|
| 0                               | 9,46 | 7,14    | 9,0                  | 11,1    | 13,4  | 7,32              |
| 50                              | 8,69 | 7,13    | 9,35                 | 11,8    | 13,2  | 8,59              |
| 100                             | 8,27 | 7,12    | 9,69                 | 12,95   | 12,3  | 8,82              |
| 200                             | 7,77 | 7,08    | 10,34                | 14,8    | 12,3  | 7,91              |
| 300                             | 7,54 | 7,06    | 10,93                | 16,6    | 12,3  | 7,8               |
| 400                             | 7,45 | 7,07    | 11,48                | 18,4    | 12,3  | 7,82              |
| 500                             | 7,30 | 7,07    |                      |         |       |                   |

Таблица VII  
Коэффициент теплопроводности различных газов при атмосферном давлении  $\lambda \cdot 10^3$  ккал/м·час, °C

| Температура, °C | Азот | Аммиак | Аргон | Водород | Воздух | Двуокись углерода | Кислород | Метан | Метанол | Окись углерода |
|-----------------|------|--------|-------|---------|--------|-------------------|----------|-------|---------|----------------|
| 0               | 20,9 | 18,4   | 14,0  | 150,0   | 21,0   | 12,6              | 21,2     | 25,96 | 8,32    | 19,5           |
| 100             | 27,1 | 25,45  | 18,1  | 186,0   | 27,6   | 19,6              | 28,3     | 35,46 | 15,7    | 29,3           |
| 200             | 33,1 | 32,0   | 22,2  | 222,0   | 33,8   | 26,6              | 35,0     | 44,57 | 28,1    | 39,0           |
| 300             | 38,6 | 38,4   | 26,2  | 258,0   | 39,6   | 33,6              | 41,3     | 53,57 | 30,8    | 48,8           |
| 400             | 43,6 | 44,4   | 30,0  | 294,0   | 44,8   | 40,6              | 47,3     | 62,14 | 37,8    | 58,5           |
| 500             | 48,0 | 50,2   | 33,7  | 330,0   | 49,4   | 47,2              | 52,9     | 70,38 | 45,2    | 68,3           |
| 600             | 51,9 | 55,4   | 37,3  | 366,0   | 53,5   | 53,4              | 58,0     | 78,48 | —       | —              |
| 700             | 55,2 | 60,6   | 40,7  | 402,0   | 57,2   | 59,2              | 62,6     | 86,40 | —       | —              |
| 800             | 58,0 | 65,5   | 44,0  | 438,0   | 60,6   | 64,6              | 66,8     | 93,96 | —       | —              |
| 900             | 60,3 | —      | 47,1  | 474,0   | 63,7   | 69,6              | 70,5     | —     | —       | —              |
| 1000            | 62,2 | —      | 50,1  | 510,0   | 66,5   | 74,2              | 73,8     | —     | —       | —              |

Примечание. Теплопроводность газовой смеси рассчитывать по правилу смешения и для давления в 200—300 атм значения  $\lambda$  для 1 атм увеличивать на 1,25.

Таблица VIII  
Вязкость газов при атмосферном давлении  $10^6$  кг·сек/м²

| Температура, °C | Азот  | Аммиак | Аргон | Водород | Воздух | Двуокись углерода | Кислород | Метан | Окись азота | Окись углерода | Этилен |
|-----------------|-------|--------|-------|---------|--------|-------------------|----------|-------|-------------|----------------|--------|
| —200            | 0,494 | —      | —     | 0,336   | 0,5199 | —                 | 0,540    | —     | —           | 0,493          | —      |
| —150            | 0,846 | —      | —     | 0,489   | 0,8583 | —                 | 0,989    | —     | —           | 0,845          | —      |
| —100            | 1,157 | —      | —     | 0,622   | 1,1723 | 0,887             | 1,310    | 0,673 | —           | 1,152          | —      |
| —50             | 1,427 | 0,730  | —     | 0,744   | 1,4730 | 1,142             | 1,641    | 0,866 | —           | 1,427          | —      |
| 0               | 1,697 | 0,925  | 2,125 | 0,852   | 1,7411 | 1,386             | 1,947    | 1,047 | 1,835       | 1,692          | 0,963  |
| 50              | 1,913 | 1,111  | 2,447 | 0,953   | 1,993  | 1,631             | 2,222    | 1,208 | 2,074       | 1,906          | 1,129  |
| 100             | 2,125 | 1,304  | 2,747 | 1,055   | 2,222  | 1,860             | 2,484    | 1,356 | 2,314       | 2,115          | 1,281  |
| 150             | 2,324 | 1,493  | 3,023 | 1,150   | 2,436  | 2,085             | 2,727    | 1,499 | 2,523       | 2,314          | 1,430  |
| 200             | 2,508 | 1,678  | 3,288 | 1,242   | 2,638  | 2,294             | 2,953    | 1,636 | 2,732       | 2,498          | 1,571  |
| 300             | 2,854 | 2,029  | 3,751 | 1,412   | 2,997  | 2,689             | 3,374    | 1,886 | 3,114       | 2,842          | 1,825  |
| 400             | 3,170 | 2,382  | 4,190 | 1,560   | 3,339  | 3,048             | 3,756    | 2,120 | 3,466       | 3,150          | 2,064  |
| 500             | 3,456 | 2,691  | 4,592 | 1,723   | 3,636  | 3,364             | 4,108    | 2,309 | 3,772       | 3,435          | 2,289  |
| 600             | 3,736 | 2,983  | 4,964 | 1,860   | 3,914  | 3,670             | 4,434    | 2,513 | 4,088       | 3,700          | 2,498  |
| 700             | 3,976 | 3,272  | 5,316 | 2,003   | 4,190  | 3,945             | 4,740    | 2,701 | 4,358       | 3,945          | —      |
| 800             | 4,208 | 3,548  | 5,658 | 2,141   | 4,450  | 4,210             | 5,036    | 2,875 | 4,623       | 4,179          | —      |
| 900             | 4,343 | 3,813  | 5,974 | 2,273   | 4,699  | 4,465             | 5,311    | 3,038 | 4,873       | 4,414          | —      |
| 1000            | 4,649 | 4,067  | 6,280 | 2,401   | 4,944  | 4,710             | 5,576    | 3,196 | 5,173       | 4,618          | —      |
| 1100            | 4,857 | —      | —     | 2,523   | 5,189  | 4,944             | 5,836    | 3,349 | 5,347       | 4,822          | —      |
| 1200            | 5,056 | —      | —     | 2,640   | 5,433  | 5,168             | 6,081    | 3,497 | 5,571       | 5,015          | —      |

Таблица IX

Теплоемкость водных растворов азотной кислоты, кал/г · град

| Содержание<br>HNO <sub>3</sub> , % | Температура, °C |       |       |       |
|------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|
|                                    | 2               | 20    | 40    | 60    |
| 1                                  | 0,993           | 0,990 | 0,985 | 0,990 |
| 2                                  | 0,978           | 0,980 | 0,973 | 0,980 |
| 4                                  | 0,953           | 0,950 | 0,951 | 0,960 |
| 6                                  | 0,927           | 0,930 | 0,929 | 0,940 |
| 10                                 | 0,884           | 0,890 | 0,891 | 0,900 |
| 15                                 | 0,888           | 0,840 | 0,851 | 0,860 |
| 20                                 | 0,799           | 0,800 | 0,815 | 0,830 |
| 25                                 | 0,767           | 0,780 | 0,786 | 0,800 |
| 30                                 | 0,739           | 0,760 | 0,764 | 0,780 |
| 35                                 | 0,716           | 0,740 | 0,744 | 0,770 |
| 40                                 | 0,698           | 0,720 | 0,726 | 0,750 |
| 45                                 | 0,682           | 0,700 | 0,709 | 0,730 |
| 50                                 | 0,667           | 0,680 | 0,693 | 0,710 |
| 55                                 | 0,649           | 0,660 | 0,675 | 0,690 |
| 60                                 | 0,630           | 0,640 | 0,654 | 0,670 |
| 65                                 | 0,607           | 0,620 | 0,629 | 0,640 |
| 70                                 | 0,583           | 0,590 | 0,603 | 0,610 |
| 75                                 | 0,558           | 0,570 | 0,574 | 0,580 |
| 80                                 | 0,535           | 0,540 | 0,548 | 0,530 |
| 85                                 | 0,515           | 0,520 | 0,521 | 0,530 |
| 90                                 | 0,490           | 0,490 | 0,493 | 0,500 |
| 95                                 | 0,456           | 0,460 | 0,461 | 0,460 |
| 100                                | 0,418           | 0,420 | 0,425 | 0,430 |

Таблица X

Теплосодержание растворов окислов азота в азотной кислоте, кал/100 г

| Темпе-<br>ратура,<br>°C | Содержание растворенной N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , % весовые |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                         | 0                                                                 | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    |
| -10                     | -1,38                                                             | -1,67 | -1,96 | -2,07 | -2,34 | -2,46 | -2,51 | -2,50 | -2,45 |
| 0                       | -0,94                                                             | -1,23 | -1,51 | -1,62 | -1,89 | -2,01 | -2,06 | -2,05 | -2,00 |
| +10                     | -0,49                                                             | -0,78 | -1,06 | -1,17 | -1,44 | -1,56 | -1,61 | -1,59 | -1,50 |
| 21                      | 0,00                                                              | -0,29 | -0,57 | -0,68 | -0,95 | -1,06 | -1,11 | -1,11 | -1,05 |
| 25                      | +0,18                                                             | -0,11 | -0,39 | -0,61 | -0,77 | -0,88 | -0,93 | -0,93 | -0,87 |
| 30                      | 0,40                                                              | +0,11 | +0,17 | -0,54 | -0,65 | -0,65 | -0,70 | -0,70 | -0,64 |
| 35                      | 0,63                                                              | 0,34  | 0,06  | -0,16 | -0,32 | -0,42 | -0,47 | -0,46 | -0,40 |
| 40                      | 0,85                                                              | 0,56  | 0,29  | +0,07 | -0,08 | -0,18 | -0,23 | —     | —     |
| 45                      | 1,08                                                              | 0,79  | 0,52  | 0,31  | +0,16 | +0,06 | —     | —     | —     |
| 50                      | 1,30                                                              | 1,02  | 0,75  | 0,55  | 0,41  | —     | —     | —     | —     |
| 55                      | 1,53                                                              | 1,25  | 1,00  | 0,81  | —     | —     | —     | —     | —     |
| 60                      | 1,75                                                              | 1,49  | 1,25  | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 65                      | 1,97                                                              | 1,74  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 70                      | 2,20                                                              | 2,60  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 71                      | 2,24                                                              | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 75                      | 2,43                                                              | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 80                      | 2,66                                                              | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 84                      | 2,84                                                              | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |

Таблица XI

Теплосодержание насыщенных паров над раствором окислов азота в азотной кислоте, кал/100 г

| Темпе-<br>ратура,<br>°C | Давление, мм рт. ст. |        | Темпе-<br>ратура,<br>°C | Давление, мм рт. ст. |        |
|-------------------------|----------------------|--------|-------------------------|----------------------|--------|
|                         | 750                  | 400    |                         | 750                  | 400    |
| 8                       | —                    | 10,05  | 60                      | 15,744               | 15,599 |
| 21                      | 10,00                | —      | 70                      | 16,110               | —      |
| 30                      | 11,06                | 13,106 | 71                      | —                    | 14,306 |
| 40                      | 12,514               | 14,609 | 80                      | 15,211               | —      |
| 50                      | 14,330               | 15,679 | 84                      | 14,306               | —      |

Таблица XII

Сравнение единиц концентрации водных растворов азотной кислоты при 20°

| Содержание HN <sub>3</sub> |       |                 | Удель-<br>ный вес<br>(плот-<br>ность),<br>г/см <sup>3</sup> | Содержание HNO <sub>3</sub> |       |                 | Удель-<br>ный вес<br>(плот-<br>ность),<br>г/см <sup>3</sup> |
|----------------------------|-------|-----------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------|-------------------------------------------------------------|
| % ве-<br>стовые            | г/л   | % моляр-<br>ные |                                                             | % ве-<br>стовые             | г/л   | % моляр-<br>ные |                                                             |
| 1                          | 10,04 | 0,29            | 1,004                                                       | 36                          | 439,4 | 13,85           | 1,2205                                                      |
| 2                          | 20,18 | 0,58            | 1,009                                                       | 37                          | 454,0 | 14,38           | 1,227                                                       |
| 3                          | 30,44 | 0,88            | 1,015                                                       | 38                          | 468,7 | 14,91           | 1,234                                                       |
| 4                          | 40,80 | 1,18            | 1,020                                                       | 39                          | 483,6 | 15,46           | 1,240                                                       |
| 5                          | 51,28 | 1,48            | 1,026                                                       | 40                          | 498,5 | 16,01           | 1,246                                                       |
| 6                          | 61,87 | 1,79            | 1,031                                                       | 41                          | 513,6 | 16,58           | 1,253                                                       |
| 7                          | 72,58 | 2,11            | 1,037                                                       | 42                          | 528,8 | 17,16           | 1,259                                                       |
| 8                          | 83,42 | 2,42            | 1,043                                                       | 43                          | 544,2 | 17,74           | 1,266                                                       |
| 9                          | 94,37 | 2,75            | 1,0485                                                      | 44                          | 559,6 | 18,34           | 1,272                                                       |
| 10                         | 105,4 | 3,08            | 1,054                                                       | 45                          | 575,2 | 18,96           | 1,278                                                       |
| 11                         | 116,6 | 3,41            | 1,060                                                       | 46                          | 591,0 | 19,59           | 1,285                                                       |
| 12                         | 127,9 | 3,75            | 1,066                                                       | 47                          | 606,8 | 20,23           | 1,291                                                       |
| 13                         | 139,4 | 4,09            | 1,072                                                       | 48                          | 622,8 | 20,88           | 1,298                                                       |
| 14                         | 150,9 | 4,45            | 1,078                                                       | 49                          | 639,0 | 21,54           | 1,304                                                       |
| 15                         | 162,6 | 4,80            | 1,084                                                       | 50                          | 655,0 | 22,23           | 1,310                                                       |
| 16                         | 174,4 | 5,17            | 1,090                                                       | 51                          | 671,2 | 22,93           | 1,316                                                       |
| 17                         | 186,4 | 5,53            | 1,0965                                                      | 52                          | 687,4 | 23,64           | 1,322                                                       |
| 18                         | 198,5 | 5,91            | 1,103                                                       | 53                          | 703,7 | 24,38           | 1,328                                                       |
| 19                         | 210,7 | 6,29            | 1,109                                                       | 54                          | 720,1 | 25,13           | 1,3335                                                      |
| 20                         | 223,0 | 6,67            | 1,115                                                       | 55                          | 736,3 | 25,90           | 1,339                                                       |
| 21                         | 235,5 | 7,06            | 1,1215                                                      | 56                          | 753,1 | 26,68           | 1,345                                                       |
| 22                         | 248,1 | 7,46            | 1,128                                                       | 57                          | 769,8 | 27,48           | 1,351                                                       |
| 23                         | 260,8 | 7,87            | 1,134                                                       | 58                          | 786,5 | 28,30           | 1,356                                                       |
| 24                         | 273,7 | 8,28            | 1,141                                                       | 59                          | 803,2 | 29,15           | 1,361                                                       |
| 25                         | 286,7 | 8,70            | 1,147                                                       | 60                          | 820,0 | 30,02           | 1,367                                                       |
| 26                         | 299,9 | 9,13            | 1,153                                                       | 61                          | 836,9 | 30,90           | 1,372                                                       |
| 27                         | 313,2 | 9,56            | 1,1605                                                      | 62                          | 853,7 | 31,81           | 1,377                                                       |
| 28                         | 326,6 | 10,01           | 1,167                                                       | 63                          | 870,5 | 32,74           | 1,382                                                       |
| 29                         | 340,3 | 10,46           | 1,173                                                       | 64                          | 887,4 | 33,70           | 1,387                                                       |
| 30                         | 364,0 | 10,91           | 1,180                                                       | 65                          | 904,3 | 34,68           | 1,391                                                       |
| 31                         | 367,9 | 11,38           | 1,187                                                       | 66                          | 921,3 | 35,69           | 1,396                                                       |
| 32                         | 381,9 | 11,86           | 1,193                                                       | 67                          | 938,3 | 36,73           | 1,400                                                       |
| 33                         | 396,1 | 12,35           | 1,200                                                       | 68                          | 955,3 | 37,79           | 1,405                                                       |
| 34                         | 410,4 | 12,84           | 1,207                                                       | 69                          | 972,3 | 38,89           | 1,409                                                       |
| 35                         | 424,9 | 13,34           | 1,214                                                       | 70                          | 989,4 | 40,02           | 1,413                                                       |

Продолжение табл. XII

| Содержание $\text{HNO}_3$ |      |            | Удельный вес<br>(плотность)<br>$\text{г/см}^3$ | Содержание $\text{HNO}_3$ |      |            | Удельный вес<br>(плотность),<br>$\text{г/см}^3$ |
|---------------------------|------|------------|------------------------------------------------|---------------------------|------|------------|-------------------------------------------------|
| % весовые                 | г/л  | % молярные |                                                | % весовые                 | г/л  | % молярные |                                                 |
| 71                        | 1006 | 41,16      | 1,418                                          | 87                        | 1283 | 65,68      | 1,475                                           |
| 72                        | 1024 | 42,35      | 1,422                                          | 88                        | 1300 | 67,71      | 1,477                                           |
| 73                        | 1041 | 43,59      | 1,426                                          | 89                        | 1317 | 69,82      | 1,480                                           |
| 74                        | 1058 | 44,88      | 1,430                                          | 90                        | 1334 | 72,02      | 1,483                                           |
| 75                        | 1075 | 46,16      | 1,434                                          | 91                        | 1351 | 74,30      | 1,485                                           |
| 76                        | 1093 | 47,52      | 1,4375                                         | 92                        | 1368 | 76,68      | 1,487                                           |
| 77                        | 1110 | 48,90      | 1,441                                          | 93                        | 1385 | 79,16      | 1,489                                           |
| 78                        | 1127 | 50,34      | 1,445                                          | 94                        | 1402 | 81,75      | 1,491                                           |
| 79                        | 1144 | 51,82      | 1,449                                          | 95                        | 1419 | 84,45      | 1,493                                           |
| 80                        | 1162 | 53,36      | 1,452                                          | 96                        | 1435 | 87,28      | 1,495                                           |
| 81                        | 1179 | 54,93      | 1,456                                          | 97                        | 1452 | 90,24      | 1,4975                                          |
| 82                        | 1196 | 56,57      | 1,459                                          | 98                        | 1471 | 93,34      | 1,501                                           |
| 83                        | 1214 | 58,27      | 1,462                                          | 99                        | 1491 | 96,59      | 1,5055                                          |
| 84                        | 1231 | 60,03      | 1,466                                          | 100                       | 1513 | 100,0      | 1,513                                           |
| 85                        | 1248 | 61,84      | 1,469                                          |                           |      |            |                                                 |
| 86                        | 1266 | 63,72      | 1,472                                          |                           |      |            |                                                 |

Таблица XIII

Константы скорости окисления окиси азота кислородом  
при различных температурах.

Время в секундах

| Температура,<br>$^{\circ}\text{C}$ | $K_c$             | $K_p$ | $K\%$<br>при 1 ата |
|------------------------------------|-------------------|-------|--------------------|
| 0                                  | $348 \cdot 10^4$  | 60,3  | 0,00 693           |
| 30                                 | $2,65 \cdot 10^4$ | 42,8  | 0,00 428           |
| 60                                 | $2,18 \cdot 10^4$ | 29,2  | 0,00 292           |
| 100                                | $1,80 \cdot 10^4$ | 19,5  | 0,00 195           |
| 140                                | $1,55 \cdot 10^4$ | 13,5  | 0,00 135           |
| 200                                | $1,31 \cdot 10^4$ | 8,71  | 0,000 871          |
| 240                                | $1,21 \cdot 10^4$ | 6,83  | 0,000 683          |
| 300                                | $1,12 \cdot 10^4$ | 5,13  | 0,000 513          |
| 340                                | $1,10 \cdot 10^4$ | 4,34  | 0,000 434          |
| 390                                | $1,08 \cdot 10^4$ | 3,66  | 0,000 366          |

Таблица XIV

Частичное давление паров азотной кислоты ( $P_{\text{HNO}_3}$ ) и воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ )  
и полное давление паров ( $P$ ) над водными растворами азотной кислоты,  
мм рт. ст.

| Температура,<br>$^{\circ}\text{C}$ | Содержание $\text{HNO}_3$ , % |                          |      |                    |                          |      |                    |                          |      |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|------|--------------------|--------------------------|------|--------------------|--------------------------|------|
|                                    | 20                            |                          |      | 25                 |                          |      | 30                 |                          |      |
|                                    | $P_{\text{HNO}_3}$            | $P_{\text{H}_2\text{O}}$ | $P$  | $P_{\text{HNO}_3}$ | $P_{\text{H}_2\text{O}}$ | $P$  | $P_{\text{HNO}_3}$ | $P_{\text{H}_2\text{O}}$ | $P$  |
| 0                                  | —                             | 4,1                      | 4,1  | —                  | 3,8                      | 3,8  | —                  | 3,6                      | 3,6  |
| 5                                  | —                             | 5,7                      | 5,7  | —                  | 5,4                      | 5,4  | —                  | 5,0                      | 5,0  |
| 10                                 | —                             | 8,0                      | 8,0  | —                  | 7,6                      | 7,6  | —                  | 7,1                      | 7,1  |
| 15                                 | —                             | 10,9                     | 10,9 | —                  | 10,3                     | 10,3 | —                  | 9,7                      | 9,7  |
| 20                                 | —                             | 15,2                     | 15,2 | —                  | 14,2                     | 14,2 | —                  | 13,2                     | 13,2 |
| 25                                 | —                             | 20,6                     | 20,6 | —                  | 19,2                     | 19,2 | —                  | 17,8                     | 17,8 |
| 30                                 | —                             | 27,6                     | 27,6 | —                  | 25,7                     | 25,7 | 0,05               | 23,8                     | 23,8 |
| 35                                 | —                             | 36,5                     | 36,5 | 0,04               | 33,8                     | 33,8 | 0,07               | 31,1                     | 31,2 |
| 40                                 | —                             | 47,5                     | 47,5 | 0,06               | 44,0                     | 44,1 | 0,11               | 41,0                     | 41,1 |
| 45                                 | 0,05                          | 62                       | 62   | 0,09               | 57,5                     | 57,6 | 0,17               | 53,0                     | 53,2 |
| 50                                 | 0,07                          | 80                       | 80   | 0,13               | 75                       | 75   | 0,25               | 69                       | 69   |
| 55                                 | 0,09                          | 100                      | 100  | 0,18               | 94                       | 94   | 0,35               | 87                       | 87   |
| 60                                 | 0,13                          | 128                      | 128  | 0,28               | 121                      | 121  | 0,51               | 113                      | 114  |
| 65                                 | 0,19                          | 162                      | 162  | 0,40               | 151                      | 151  | 0,71               | 140                      | 141  |
| 70                                 | 0,27                          | 200                      | 200  | 0,54               | 187                      | 188  | 1,00               | 174                      | 175  |
| 75                                 | 0,38                          | 250                      | 250  | 0,77               | 234                      | 235  | 1,38               | 217                      | 218  |
| 80                                 | 0,53                          | 307                      | 308  | 1,05               | 287                      | 288  | 1,87               | 267                      | 269  |
| 85                                 | 0,74                          | 379                      | 380  | 1,44               | 352                      | 353  | 2,53               | 325                      | 328  |
| 90                                 | 1,01                          | 458                      | 459  | 1,95               | 426                      | 428  | 3,38               | 393                      | 396  |
| 95                                 | 1,37                          | 555                      | 556  | 2,62               | 517                      | 520  | 4,53               | 478                      | 483  |
| 100                                | 1,87                          | 675                      | 677  | 3,50               | 628                      | 632  | 6,05               | 580                      | 586  |
| 105                                | 2,50                          | 800                      | 803  | 4,65               | 745                      | 750  | 7,90               | 690                      | 698  |

Продолжение табл. XIV

| Темпе-<br>ратура,<br>°C | Содержание HNO <sub>3</sub> , % |                             |      |                              |                             |      |                              |                             |      |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|------|
|                         | 35                              |                             |      | 40                           |                             |      | 45                           |                             |      |
|                         | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub>    | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    |
| 0                       | —                               | 3,3                         | 3,3  | —                            | 3,0                         | 3,0  | —                            | 2,6                         | 2,6  |
| 5                       | —                               | 4,6                         | 4,6  | —                            | 4,2                         | 4,2  | 0,05                         | 3,6                         | 3,6  |
| 10                      | —                               | 6,5                         | 6,5  | —                            | 5,8                         | 5,8  | 0,07                         | 5,0                         | 5,1  |
| 15                      | —                               | 8,9                         | 8,9  | 0,07                         | 8,0                         | 8,0  | 0,10                         | 6,9                         | 7,0  |
| 20                      | —                               | 12,0                        | 12,0 | 0,09                         | 10,8                        | 10,9 | 0,15                         | 9,4                         | 9,5  |
| 25                      | 0,07                            | 16,2                        | 16,3 | 0,12                         | 14,6                        | 14,7 | 0,23                         | 12,7                        | 13,0 |
| 30                      | 0,09                            | 21,7                        | 21,8 | 0,17                         | 19,5                        | 19,7 | 0,33                         | 16,9                        | 17,2 |
| 35                      | 0,13                            | 28,3                        | 28,4 | 0,25                         | 25,5                        | 25,7 | 0,48                         | 22,3                        | 22,8 |
| 40                      | 0,20                            | 37,7                        | 37,9 | 0,36                         | 33,6                        | 34,0 | 0,68                         | 29,3                        | 30,0 |
| 45                      | 0,28                            | 48,0                        | 48,3 | 0,52                         | 43,2                        | 43,7 | 0,96                         | 38,0                        | 39,0 |
| 50                      | 0,42                            | 63                          | 63   | 0,75                         | 56,0                        | 56,8 | 1,35                         | 49,5                        | 50,8 |
| 55                      | 0,59                            | 79                          | 80   | 1,04                         | 71                          | 72   | 1,83                         | 62,5                        | 64   |
| 60                      | 0,85                            | 102                         | 103  | 1,48                         | 90                          | 92   | 2,54                         | 80                          | 83   |
| 65                      | 1,18                            | 127                         | 128  | 2,05                         | 114                         | 116  | 3,47                         | 100                         | 103  |
| 70                      | 1,63                            | 159                         | 161  | 2,80                         | 143                         | 146  | 4,65                         | 126                         | 131  |
| 75                      | 2,26                            | 198                         | 200  | 3,80                         | 178                         | 182  | 6,20                         | 158                         | 164  |
| 80                      | 3,07                            | 243                         | 246  | 5,10                         | 218                         | 223  | 8,15                         | 195                         | 203  |
| 85                      | 4,15                            | 297                         | 301  | 6,83                         | 268                         | 275  | 10,7                         | 240                         | 251  |
| 90                      | 5,50                            | 359                         | 365  | 9,0                          | 325                         | 334  | 13,7                         | 292                         | 306  |
| 95                      | 7,32                            | 436                         | 443  | 11,7                         | 394                         | 406  | 17,8                         | 355                         | 373  |
| 100                     | 9,7                             | 530                         | 540  | 15,5                         | 480                         | 495  | 23,0                         | 430                         | 453  |
| 105                     | 12,7                            | 631                         | 644  | 20,0                         | 573                         | 593  | 29,2                         | 520                         | 549  |
| 110                     | 16,5                            | 755                         | 772  | 25,7                         | 688                         | 714  | 37,0                         | 625                         | 662  |
| 115                     | 21,2                            | 897                         | 918  | 32,5                         | 810                         | 843  | 46                           | 740                         | 786  |

Продолжение табл. XIV

| Темпе-<br>ратура,<br>°C | Содержание HNO <sub>3</sub> , % |                             |      |                              |                             |      |                              |                             |      |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|------|
|                         | 50                              |                             |      | 55                           |                             |      | 60                           |                             |      |
|                         | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub>    | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    |
| 0                       | 0,095                           | 1,97                        | 2,06 | 0,13                         | 1,8                         | 1,9  | 0,19                         | 1,2                         | 1,4  |
| 5                       | 0,14                            | 2,8                         | 3,0  | 0,18                         | 2,5                         | 2,7  | 0,29                         | 1,8                         | 2,1  |
| 10                      | 0,22                            | 3,95                        | 4,2  | 0,27                         | 3,5                         | 3,8  | 0,43                         | 2,5                         | 2,9  |
| 15                      | 0,33                            | 5,5                         | 5,8  | 0,39                         | 4,9                         | 5,2  | 0,62                         | 3,6                         | 4,2  |
| 20                      | 0,49                            | 7,5                         | 8,0  | 0,55                         | 6,7                         | 7,2  | 0,84                         | 5,0                         | 5,8  |
| 25                      | 0,52                            | 10,7                        | 11,2 | 0,66                         | 9,1                         | 9,8  | 1,21                         | 7,7                         | 8,9  |
| 30                      | 0,56                            | 14,4                        | 15,0 | 0,93                         | 12,2                        | 13,1 | 1,66                         | 10,3                        | 12,0 |
| 35                      | 0,80                            | 19,0                        | 19,8 | 1,30                         | 16,1                        | 17,4 | 2,88                         | 13,6                        | 15,9 |
| 40                      | 1,13                            | 25,0                        | 26,1 | 1,82                         | 21,3                        | 23,1 | 3,10                         | 18,1                        | 21,2 |
| 45                      | 1,57                            | 32,5                        | 34   | 2,50                         | 28                          | 30,5 | 4,20                         | 23,7                        | 28   |
| 50                      | 2,18                            | 42,5                        | 45   | 3,41                         | 36,3                        | 39,7 | 5,68                         | 31,0                        | 37   |
| 55                      | 2,95                            | 54                          | 57   | 4,54                         | 46,0                        | 51   | 7,45                         | 39                          | 46   |
| 60                      | 4,05                            | 70                          | 74   | 6,15                         | 60                          | 66   | 9,9                          | 51                          | 61   |
| 65                      | 5,46                            | 88                          | 93   | 8,13                         | 76                          | 84   | 13,0                         | 64                          | 77   |
| 70                      | 7,25                            | 110                         | 117  | 10,7                         | 95                          | 106  | 16,8                         | 81                          | 98   |
| 75                      | 9,6                             | 138                         | 148  | 13,9                         | 120                         | 134  | 21,8                         | 102                         | 124  |
| 80                      | 12,5                            | 170                         | 182  | 18,0                         | 148                         | 166  | 27,5                         | 126                         | 154  |
| 85                      | 16,3                            | 211                         | 227  | 23,0                         | 182                         | 205  | 34,8                         | 156                         | 191  |
| 90                      | 20,9                            | 258                         | 279  | 29,4                         | 223                         | 252  | 43,7                         | 192                         | 236  |
| 95                      | 26,8                            | 315                         | 342  | 37,3                         | 272                         | 309  | 55,0                         | 233                         | 288  |
| 100                     | 34,2                            | 383                         | 417  | 47                           | 331                         | 378  | 69,5                         | 285                         | 354  |
| 105                     | 43,0                            | 463                         | 506  | 58,5                         | 400                         | 459  | 84,5                         | 345                         | 430  |
| 110                     | 54,5                            | 560                         | 615  | 73                           | 485                         | 558  | 103                          | 417                         | 520  |
| 115                     | 67                              | 665                         | 732  | 90                           | 575                         | 665  | 126                          | 495                         | 620  |
| 120                     | 84                              | 785                         | 869  | 110                          | 685                         | 795  | 156                          | 590                         | 746  |
| 125                     | —                               | —                           | —    | —                            | —                           | —    | 187                          | 700                         | 887  |

Продолжение табл. XIV

| Темпе-<br>ратура,<br>°C | Содержание HNO <sub>3</sub> , % |                             |      |                              |                             |      |                              |                             |      |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|------|------------------------------|-----------------------------|------|
|                         | 65                              |                             |      | 70                           |                             |      | 75                           |                             |      |
|                         | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub>    | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    |
| 0                       | 0,41                            | 0,9                         | 1,3  | 0,76                         | 0,62                        | 1,38 | 2,9                          | 0,27                        | 3,2  |
| 5                       | 0,60                            | 1,3                         | 1,9  | 1,10                         | 0,92                        | 2,02 | 4,0                          | 0,41                        | 4,4  |
| 10                      | 0,86                            | 1,9                         | 2,8  | 1,57                         | 1,36                        | 2,9  | 5,6                          | 0,62                        | 6,2  |
| 15                      | 1,21                            | 2,8                         | 4,0  | 2,20                         | 1,97                        | 4,2  | 7,7                          | 0,92                        | 8,6  |
| 20                      | 1,68                            | 3,9                         | 5,6  | 3,08                         | 2,83                        | 5,9  | 10,4                         | 1,4                         | 11,8 |
| 25                      | 2,32                            | 6,4                         | 8,7  | 4,10                         | 5,1                         | 9,2  | 12,2                         | 2,7                         | 14,9 |
| 30                      | 3,17                            | 8,8                         | 12,0 | 5,50                         | 7,4                         | 12,9 | 14,5                         | 4,0                         | 18,5 |
| 35                      | 4,26                            | 11,6                        | 15,9 | 7,30                         | 9,8                         | 17,1 | 18,5                         | 5,5                         | 24   |
| 40                      | 5,70                            | 15,5                        | 21,2 | 9,65                         | 12,8                        | 22,5 | 24,5                         | 7                           | 32   |
| 45                      | 7,55                            | 20,0                        | 27,6 | 12,6                         | 16,7                        | 29,3 | 32                           | 9,5                         | 42   |
| 50                      | 10,0                            | 26,0                        | 36   | 16,5                         | 21,8                        | 38,3 | 41                           | 12                          | 53   |
| 55                      | 12,8                            | 33,0                        | 46   | 21,0                         | 27,3                        | 48   | 52                           | 15                          | 67   |
| 60                      | 16,8                            | 43,0                        | 60   | 27,1                         | 35,3                        | 62   | 67                           | 20                          | 87   |
| 65                      | 21,7                            | 54,5                        | 76   | 34,5                         | 44,5                        | 79   | 85                           | 25                          | 110  |
| 70                      | 27,5                            | 68                          | 96   | 43,3                         | 56                          | 99   | 106                          | 31                          | 137  |
| 75                      | 35,0                            | 86                          | 121  | 54,5                         | 70                          | 124  | 130                          | 38                          | 168  |
| 80                      | 43,5                            | 106                         | 150  | 67,5                         | 86                          | 154  | 158                          | 48                          | 206  |
| 85                      | 54,5                            | 131                         | 186  | 83                           | 107                         | 190  | 192                          | 60                          | 252  |
| 90                      | 67,5                            | 160                         | 228  | 103                          | 130                         | 233  | 230                          | 73                          | 303  |
| 95                      | 83,5                            | 195                         | 279  | 125                          | 158                         | 283  | 278                          | 89                          | 367  |
| 100                     | 103                             | 238                         | 341  | 152                          | 192                         | 344  | 330                          | 108                         | 438  |
| 105                     | 124                             | 288                         | 412  | 183                          | 231                         | 414  | 392                          | 129                         | 521  |
| 110                     | 152                             | 345                         | 497  | 221                          | 270                         | 491  | 465                          | 155                         | 620  |
| 115                     | 181                             | 410                         | 591  | 262                          | 330                         | 592  | 545                          | 185                         | 730  |
| 120                     | 218                             | 490                         | 708  | 312                          | 393                         | 705  | 640                          | 219                         | 869  |
| 125                     | 260                             | 580                         | 840  | 372                          | 469                         | 841  | —                            | —                           | —    |

Продолжение табл. XIV

| Темпера-<br>тура,<br>°C | Содержание HNO <sub>3</sub> , % |                             |      |                              |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------|------------------------------|
|                         | 90                              |                             |      | 100                          |
|                         | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub>    | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P    | P <sub>HNO<sub>3</sub></sub> |
| 0                       | 7,8                             | 0,08                        | 7,9  | 12,8                         |
| 5                       | 10,7                            | 0,13                        | 10,8 | 16,7                         |
| 10                      | 14,5                            | 0,20                        | 14,7 | 23,3                         |
| 15                      | 19,5                            | 0,31                        | 19,8 | 31,2                         |
| 20                      | 26,0                            | 0,46                        | 26,5 | 43                           |
| 25                      | 29                              | 0,8                         | 29,8 | 57                           |
| 30                      | 36                              | 1,3                         | 37   | 77                           |
| 35                      | 47                              | 1,8                         | 49   | 102                          |
| 40                      | 62                              | 2,4                         | 64   | 133                          |
| 45                      | 80                              | 3                           | 83   | 170                          |
| 50                      | 103                             | 4                           | 107  | 215                          |
| 55                      | 127                             | 5                           | 132  | 262                          |
| 60                      | 157                             | 6,5                         | 163  | 320                          |
| 65                      | 192                             | 8                           | 200  | 385                          |
| 70                      | 232                             | 10                          | 242  | 460                          |
| 75                      | 282                             | 13                          | 295  | 540                          |
| 80                      | 338                             | 16                          | 354  | 625                          |
| 85                      | 405                             | 20                          | 425  | 720                          |
| 90                      | 480                             | 24                          | 504  | 820                          |
| 95                      | 570                             | 29                          | 599  | —                            |
| 100                     | 675                             | 35                          | 710  | —                            |
| 105                     | 790                             | 42                          | 832  | —                            |

Значения  $k\alpha^2 \nu P^2$  в зависимости от  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ 

| $\epsilon_2$ | $\epsilon_1$ | 1,1     | 1,2     | 1,3     | 1,4     | 1,5     | 1,7     | 2,0      | 2,5      | 3,0     | 3,5 |
|--------------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|-----|
| 0,99         | 760          | 413,506 | 294,09  | 226,41  | 183,9   | 133,6   | 95,07   | 64,18    | 48,492   | 38,51   |     |
| 0,95         | 89,60        | 59,44   | 44,616  | 35,88   | 30,04   | 22,409  | 16,65   | 11,54    | 8,847    | 7,172   |     |
| 0,90         | 30,4         | 24,12   | 17,527  | 14,54   | 12,46   | 9,645   | 7,297   | 5,176    | 4,014    | 3,28    |     |
| 0,85         | 15,156       | 11,7102 | 9,60    | 8,15    | 6,994   | 5,598   | 4,321   | 3,115    | 2,442    | 2,008   |     |
| 0,80         | 9,0          | 7,25    | 6,076   | 5,241   | 4,614   | 3,635   | 2,902   | 2,123    | 1,676    | 1,385   |     |
| 0,75         | 6,1375       | 4,8496  | 4,145   | 3,63    | 3,231   | 2,617   | 2,085   | 1,543    | 1,226    | 1,017   |     |
| 0,70         | 4,13         | 3,466   | 2,999   | 2,644   | 2,375   | 1,936   | 1,561   | 1,167    | 0,932    | 0,777   |     |
| 0,65         | 3,103        | 2,4926  | 2,232   | 1,985   | 1,776   | 1,474   | 1,20    | 0,906    | 0,7256   | 0,619   |     |
| 0,60         | 2,23         | 1,93    | 1,702   | 1,523   | 1,379   | 1,181   | 0,941   | 0,7151   | 0,577    | 0,4835  |     |
| 0,55         | 1,5974       | 1,4581  | 1,315   | 1,174   | 1,078   | 0,901   | 0,746   | 0,5707   | 0,4623   | 0,3877  |     |
| 0,50         | 1,308        | 1,16    | 1,028   | 0,925   | 0,85    | 0,7132  | 0,594   | 0,458    | 0,3725   | 0,3138  |     |
| 0,45         | 1,0073       | 0,90    | 0,806   | 0,733   | 0,672   | 0,5979  | 0,475   | 0,3881   | 0,3003   | 0,2535  |     |
| 0,40         | 0,7766       | 0,703   | 0,625   | 0,577   | 0,530   | 0,4633  | 0,379   | 0,295    | 0,2416   | 0,2044  |     |
| 0,35         | 0,6059       | 0,544   | 0,489   | 0,4519  | 0,417   | 0,3583  | 0,294   | 0,2364   | 0,1838   | 0,1633  |     |
| 0,30         | 0,466        | 0,415   | 0,381   | 0,3494  | 0,324   | 0,2752  | 0,2344  | 0,1841   | 0,1516   | 0,1288  |     |
| 0,25         | 0,3525       | 0,3179  | 0,2858  | 0,2641  | 0,245   | 0,2095  | 0,1793  | 0,1423   | 0,1165   | 0,0992  |     |
| 0,20         | 0,265        | 0,23    | 0,210   | 0,195   | 0,18    | 0,1538  | 0,1323  | 0,1045   | 0,0864   | 0,0737  |     |
| 0,15         | 0,1731       | 0,1578  | 0,1444  | 0,133   | 0,122   | 0,1067  | 0,0948  | 0,0729   | 0,0603   | 0,05168 |     |
| 0,10         | 0,1083       | 0,0967  | 0,0892  | 0,0822  | 0,076   | 0,0659  | 0,0569  | 0,0453   | 0,0377   | 0,03218 |     |
| 0,05         | 0,0493       | 0,04527 | 0,04151 | 0,03779 | 0,0357  | 0,03069 | 0,0264  | 0,0213   | 0,0177   | 0,01514 |     |
| 0,025        | 0,0262       | 0,0218  | 0,01981 | 0,0184  | 0,016   | 0,0147  | 0,0128  | 0,0085   | 0,00822  | 0,00775 |     |
| 0,01         | 0,0104       | 0,00841 | 0,00782 | 0,00726 | 0,00659 | 0,00581 | 0,00502 | 0,004016 | 0,003311 | 0,00285 |     |

Продолжение табл. XV

|         | 4,0     | 4,5     | 5,0      | 6,0      | 7,0      | 8,0      | 9,0     | 10       | 11      | 12       | 13 |
|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|---------|----------|----|
| 32,53   | 27,933  | 24,47   | 19,62    | 16,37    | 14,051   | 12,31    | 10,94   | 9,854    | 8,962   | 8,218    |    |
| 5,999   | 5,20    | 4,578   | 5,687    | 3,086    | 2,665    | 2,330    | 2,0754  | 1,871    | 1,721   | 1,562    |    |
| 2,772   | 2,398   | 2,119   | 1,714    | 1,44     | 1,242    | 1,09     | 0,9788  | 0,8778   | 0,7993  | 0,7345   |    |
| 1,704   | 1,480   | 1,3107  | 1,063    | 0,8953   | 0,773    | 0,6802   | 0,6077  | 0,5485   | 0,4969  | 0,4893   |    |
| 1,176   | 1,023   | 0,9119  | 0,7398   | 0,626    | 0,535    | 0,4789   | 0,4257  | 0,3847   | 0,3504  | 0,3225   |    |
| 0,869   | 0,7557  | 0,6688  | 0,55     | 0,4647   | 0,402    | 0,3551   | 0,3172  | 0,2869   | 0,2618  | 0,2407   |    |
| 0,668   | 0,5815  | 0,5152  | 0,413    | 0,359    | 0,310    | 0,2714   | 0,2453  | 0,2219   | 0,2027  | 0,1864   |    |
| 0,522   | 0,4569  | 0,4077  | 0,3264   | 0,2831   | 0,2456   | 0,2168   | 0,1942  | 0,1756   | 0,1606  | 0,1474   |    |
| 0,4163  | 0,364   | 0,325   | 0,2676   | 0,2277   | 0,1969   | 0,1742   | 0,1562  | 0,1414   | 0,12905 | 0,1189   |    |
| 0,3351  | 0,2952  | 0,2636  | 0,2164   | 0,1838   | 0,1639   | 0,1413   | 0,1266  | 0,1148   | 0,1049  | 0,0966   |    |
| 0,2708  | 0,2385  | 0,2134  | 0,1758   | 0,1492   | 0,13     | 0,115    | 0,1031  | 0,0935   | 0,08553 | 0,0787   |    |
| 0,221   | 0,1932  | 0,1732  | 0,1429   | 0,1216   | 0,109    | 0,09378  | 0,0841  | 0,07625  | 0,06977 | 0,0652   |    |
| 0,1709  | 0,1559  | 0,1393  | 0,1153   | 0,0988   | 0,0858   | 0,07612  | 0,0634  | 0,06193  | 0,05666 | 0,0522   |    |
| 0,1430  | 0,125   | 0,1124  | 0,0929   | 0,0792   | 0,06874  | 0,06118  | 0,0548  | 0,04986  | 0,04564 | 0,04202  |    |
| 0,1115  | 0,0936  | 0,0885  | 0,0735   | 0,0486   | 0,0547   | 0,04852  | 0,04368 | 0,03968  | 0,03619 | 0,03319  |    |
| 0,0863  | 0,0762  | 0,0686  | 0,0579   | 0,0486   | 0,0424   | 0,03737  | 0,0338  | 0,03068  | 0,0281  | 0,02596  |    |
| 0,0645  | 0,0571  | 0,05105 | 0,04245  | 0,03645  | 0,0317   | 0,02816  | 0,0253  | 0,02295  | 0,021   | 0,01939  |    |
| 0,0454  | 0,04082 | 0,03581 | 0,0297   | 0,0255   | 0,0223   | 0,01979  | 0,0178  | 0,01615  | 0,01481 | 0,01366  |    |
| 0,02812 | 0,0248  | 0,02306 | 0,01868  | 0,016    | 0,014    | 0,01241  | 0,01116 | 0,01015  | 0,00929 | 0,00858  |    |
| 0,03122 | 0,0119  | 0,01072 | 0,00879  | 0,00757  | 0,00674  | 0,005864 | 0,00528 | 0,00479  | 0,0044  | 0,00405  |    |
| 0,00614 | 0,00569 | 0,00515 | 0,00428  | 0,00365  | 0,003195 | 0,00286  | 0,00256 | 0,00232  | 0,00214 | 0,00197  |    |
| 0,00242 | 0,00224 | 0,00195 | 0,001659 | 0,001429 | 0,001255 | 0,00112  | 0,001   | 0,000905 | 0,00084 | 0,000774 |    |

| 14       | 15       | 16       | 18       | 20       | 25       | 30       | 35       | 40       | 45       | 50       |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 7,589    | 7,048    | 6,582    | 5,807    | 5,197    | 4,177    | 3,408    | 2,910    | 2,534    | 2,247    | 2,018    |
| 1,444    | 1,342    | 1,254    | 1,1095   | 0,9918   | 0,7864   | 0,6516   | 0,5561   | 0,4855   | 0,4302   | 0,3864   |
| 0,6888   | 0,6314   | 0,591    | 0,522    | 0,4674   | 0,37     | 0,31     | 0,2637   | 0,229    | 0,2033   | 0,1826   |
| 0,4212   | 0,3953   | 0,3696   | 0,3269   | 0,2930   | 0,2328   | 0,1934   | 0,1649   | 0,1440   | 0,1278   | 0,1146   |
| 0,2955   | 0,2778   | 0,26     | 0,2296   | 0,2061   | 0,1639   | 0,1361   | 0,1164   | 0,104    | 0,08908  | 0,0809   |
| 0,2227   | 0,2075   | 0,1957   | 0,1717   | 0,1534   | 0,1226   | 0,1018   | 0,08704  | 0,0758   | 0,06747  | 0,0606   |
| 0,1726   | 0,1601   | 0,1509   | 0,1329   | 0,1196   | 0,0952   | 0,07919  | 0,06765  | 0,059    | 0,05242  | 0,047    |
| 0,1368   | 0,1331   | 0,1188   | 0,1061   | 0,09487  | 0,0757   | 0,06281  | 0,05372  | 0,0469   | 0,04169  | 0,03747  |
| 0,1103   | 0,1026   | 0,09658  | 0,08474  | 0,07654  | 0,0609   | 0,05063  | 0,04341  | 0,0378   | 0,03362  | 0,0302   |
| 0,0895   | 0,08343  | 0,0785   | 0,06924  | 0,06219  | 0,0495   | 0,04122  | 0,03527  | 0,0308   | 0,02736  | 0,0246   |
| 0,07303  | 0,06707  | 0,064    | 0,05652  | 0,05084  | 0,0409   | 0,03387  | 0,02881  | 0,025    | 0,02237  | 0,0201   |
| 0,05873  | 0,05556  | 0,05231  | 0,04614  | 0,04146  | 0,0330   | 0,02827  | 0,02355  | 0,02058  | 0,01828  | 0,01614  |
| 0,04845  | 0,04516  | 0,0427   | 0,03753  | 0,03373  | 0,02692  | 0,02241  | 0,01923  | 0,01675  | 0,01489  | 0,0134   |
| 0,03903  | 0,03639  | 0,03446  | 0,03022  | 0,02719  | 0,0217   | 0,0180   | 0,01547  | 0,01352  | 0,01203  | 0,01071  |
| 0,03895  | 0,0289   | 0,02738  | 0,02402  | 0,02165  | 0,01725  | 0,01435  | 0,01229  | 0,01067  | 0,00956  | 0,0086   |
| 0,02402  | 0,02243  | 0,02115  | 0,01866  | 0,01675  | 0,01341  | 0,01116  | 0,00955  | 0,00839  | 0,00742  | 0,00665  |
| 0,01798  | 0,01678  | 0,01586  | 0,0139   | 0,01255  | 0,01006  | 0,00836  | 0,00716  | 0,0062   | 0,00556  | 0,005002 |
| 0,01273  | 0,01183  | 0,01116  | 0,00985  | 0,00885  | 0,00709  | 0,005998 | 0,0051   | 0,00451  | 0,00402  | 0,00359  |
| 0,00796  | 0,00735  | 0,007    | 0,00619  | 0,005539 | 0,00445  | 0,003718 | 0,00316  | 0,00275  | 0,00246  | 0,002225 |
| 0,00376  | 0,00351  | 0,00332  | 0,002932 | 0,002646 | 0,002193 | 0,001754 | 0,001493 | 0,00131  | 0,00117  | 0,001049 |
| 0,001815 | 0,001709 | 0,001606 | 0,001457 | 0,0013   | 0,001023 | 0,000855 | 0,000732 | 0,000641 | 0,000561 | 0,000511 |
| 0,000714 | 0,000673 | 0,000637 | 0,000553 | 0,000505 | 0,000421 | 0,000337 | 0,000237 | 0,000259 | 0,0002   | 0,000206 |

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                    | Стр. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Предисловие . . . . .                                                                                                              | 3    |
| Введение . . . . .                                                                                                                 | 4    |
| Глава I. Расчет установки для конверсии метана . . . . .                                                                           | 5    |
| Глава II. Расчет установки для конверсии окиси углерода . . . . .                                                                  | 37   |
| Глава III. Расчет установки для получения азото-водородной смеси газификацией топлива . . . . .                                    | 50   |
| Глава IV. Расчет установки для получения азото-водородной смеси методом глубокого охлаждения коксового газа . . . . .              | 65   |
| Глава V. Расчет установки для получения водорода электролизом воды . . . . .                                                       | 84   |
| Глава VI. Расчет установок для получения азота и кислорода методом глубокого охлаждения воздуха . . . . .                          | 91   |
| Глава VII. Расчет компрессоров для сжатия газов . . . . .                                                                          | 108  |
| Глава VIII. Расчет установки для получения синтетического аммиака . . . . .                                                        | 118  |
| Глава IX. Расчет установки для получения азотной кислоты под атмосферным давлением методом контактного окисления аммиака . . . . . | 147  |
| Глава X. Расчет установки для переработки окислов азота в азотную кислоту под давлением . . . . .                                  | 169  |
| Глава XI. Расчет установки для получения концентрированной азотной кислоты непосредственно из окислов азота . . . . .              | 198  |
| Глава XII. Расчет денистратора нитрозы с целью получения концентрированных окислов азота . . . . .                                 | 231  |
| Глава XIII. Расчет установки для производства синтетической мочевины . . . . .                                                     | 239  |
| Глава XIV. Расчет установки для получения синтетического метанола . . . . .                                                        | 256  |
| Приложения . . . . .                                                                                                               | 279  |