

в контактном или башенном? Я думаю, что будущее за контактным способом, а не за башенным. В первую очередь, нужно обратить внимание на контактный способ производства серной кислоты. Я считал бы, что следует построить печь, рассчитанную на применение кислорода; поставить контактные аппараты и все теоретические расчёты проверить в этих производственных условиях, хотя у меня лично эффективность перевода сернокислотной промышленности на кислород не вызывает никаких сомнений. В этом

убеждении я исхожу из следующего: иногда не копейки, и даже не трудочасы решают вопрос, а решает его дефицитность продукта. Для постройки новых заводов необходимы большие капиталовложения и наличие ценных материалов: металла, цемента и т. д. Если бы мы сумели с помощью кислорода увеличить производительность действующих заводов и сократить капиталовложения при постройке новых, это имело бы большой эффект для народного хозяйства страны.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ\*)

Проф. Н. М. ЖАВОРОНКОВ

*Доктор технических наук, профессор Николай Михайлович Жаворонков является специалистом в области технологии связанного азота. Он заведует кафедрой химической технологии неорганических веществ Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Менделеева. Проф. Жаворонков является автором научно-исследовательских работ по получению водорода и азото-водородной смеси от углекислоты и окиси углерода. Н. М. Жаворонковым написана монография «Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах», которая обобщает результаты научно-исследовательских работ, проведённых автором в течение последних лет. Ему же принадлежит ряд статей и учебных пособий по технологии связанного азота и основной химической промышленности.*

**А**зотная кислота является одним из важных продуктов современной химической промышленности. Её значение велико в мирное время — для приготовления азотных удобрений и в особенности во время войны, так как она служит основным сырьём для производства взрывчатых веществ. Кроме того, азотная кислота находит широкое приме-

нение в ряде других отраслей промышленности.

Мировое производство азотной кислоты исчисляется в миллионах тонн в год. В таком многотоннажном производстве даже незначительные усовершенствования и интенсификация дают огромный экономический эффект.

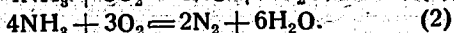
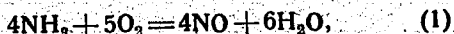
За время войны нашей азотной промышленностью в этом отношении были достигнуты большие успехи. Однако, имеется ещё много возможностей для дальнейшей интен-

\*) Доклад на заседании Технического совета Главкислорода при СНК СССР 9 мая 1944 г.

сификации и рационализации производства. Одной из таких возможностей является применение в производстве азотной кислоты кислорода или обогащённого кислородом воздуха. С этой точки зрения интересно рассмотреть на основе теоретических соображений, а также результатов лабораторных и промышленных опытов возможности использования кислорода для интенсификации азотнокислотного производства и наметить наиболее рациональные пути проведения работ в этом направлении.

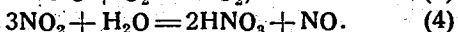
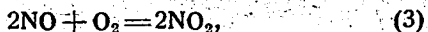
Азотная кислота производится в настоящее время, главным образом, путём каталитического окисления аммиака в окись азота с последующим окислением окиси азота в высшие окислы и абсорбцией последних водой.

Процесс каталитического окисления аммиака является первой стадией производства азотной кислоты и может быть выражен следующими суммарными уравнениями:



Окисление аммиака проводится на платино-родиевых сетках в качестве катализатора в специальных конверторах. Главной задачей при технологическом осуществлении процесса является поддержание таких условий, при которых получаются наибольшие выходы окиси азота, т. е. при которых протекает, главным образом, реакция (1). В современных промышленных установках степень окисления  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$  достигает 97—98%.

Вторая стадия производства азотной кислоты может быть выражена следующими уравнениями:



Процесс окисления окиси азота в двуокись и взаимодействие последней с водой протекают одновременно в абсорбционной системе азотнокислотной установки.

При взаимодействии с водой трёх молей  $\text{NO}_2$  образуется два моля  $\text{HNO}_3$  и один моль  $\text{NO}$ . В результате протекания реакции (4) только  $\frac{2}{3}$   $\text{NO}_2$  превращается в азотную кислоту и  $\frac{1}{3}$  выделяется в виде окиси азота, которая должна быть снова окислена в  $\text{NO}_2$ .

Таким образом, при полном превращении окиси азота в азотную кислоту в абсорбционной системе должно окисляться окиси азота в 1,5 раза больше поступающего количе-

ства  $\text{NO}$ . Практически выход  $\text{HNO}_3$  в процентах от поступившей  $\text{NO}$  в современных установках достигает 95—98%.

Процесс получения азотной кислоты окислением аммиака может быть выражен следующим суммарным уравнением:



Таким образом, процесс получения азотной кислоты базируется на ряде реакций окисления, в которых кислород является непосредственным участником реакций. Обычно окисление осуществляется кислородом воздуха.

В промышленности в настоящее время производство азотной кислоты осуществляется в основном двумя способами, отличающимися друг от друга тем, что в одном из них весь процесс производства протекает при атмосферном давлении, и во втором — при повышенном давлении порядка 6—8 ат. Первый способ был разработан Оствальдом в самом начале текущего столетия и получил широкое развитие в период мировой войны 1914—1918 гг.

Второй способ был впервые осуществлён фирмой Дюпон лет 15 тому назад и с тех пор получил большое распространение. Оба способа достигли достаточно высокой степени технологического совершенства и успешно конкурируют друг с другом. В промышленности существуют несколько типов установок, работающих при атмосферном давлении (Бамаг, Уде, установка Химпроекта и др.). Однако, по своей схеме и техно-экономическим показателям они мало отличаются друг от друга. Как показала практика, эксплуатационные расходы на 1 т  $\text{HNO}_3$  в установках при атмосферном давлении несколько выше, чем в установках типа Дюпон. Однако, расход электроэнергии в установках Дюпон приблизительно в 4—5 раз больше, а платины в 5—6 раз больше, чем в установках при атмосферном давлении. Капитальные затраты на установки типа Дюпон, примерно, в полтора раза ниже.

Применение давления сокращает реакционный объём абсорбционного отделения до 4—5 м<sup>3</sup> на 1 т сжигаемого аммиака в сутки, т. е. даёт уменьшение объёма в 30—40 раз по сравнению с работой при атмосферном давлении с такими же выходами по абсорбции. Поэтому установки Дюпон отличаются компактностью, но требуют затраты специальных хромо-никелевых сталей на изготовление аппаратуры. Концентрация получаю-

щейся азотной кислоты составляет в установках под атмосферным давлением 48—50% и в установках под давлением около 60%.

Кроме указанных способов производства, существует ещё так называемый комбинированный способ, в котором окисление аммиака осуществляется при атмосферном давлении, а последующее окисление NO в высшие окислы и абсорбция последних — под давлением 3—4 ат. Обладая всеми преимуществами работы при повышенных давлениях в части абсорбции, этот способ даёт возможность проводить окисление аммиака при потерях платины в 5—6 раз меньших, чем в установках Дюпон. Развитие этого способа задержалось в связи с трудностью освоения производства турбокомпрессоров для сжатия нитрозных газов.

#### Влияние концентрации кислорода на протекание отдельных реакций

Согласно уравнению (5) в случае 100-процентного перевода аммиака в азотную кислоту на каждый объём аммиака требуется два объёма кислорода. Отсюда максимальная концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, составляет:

$$x = \frac{20,8 \cdot 100}{(100 + x) \cdot 2}; \quad x = 9,5\%$$

Недостаток кислорода в смеси снижает выход NO; так, при отношении в смеси концентрации  $O_2 : NH_3 = 0,75$  окисление  $NH_3$  протекает целиком только до  $N_2$ . Чем выше отношение концентрации кислорода к аммиаку, тем выше достигаемый выход. С этой точки зрения, более целесообразным было бы сжигание низкопроцентной воздушно-аммиачной смеси. Однако, вопрос о концентрации аммиака в исходной аммиачно-воздушной смеси важен не столько для процесса окисления его в NO, сколько для превращения NO далее в азотную кислоту. Скорость окисления NO в  $NO_2$  пропорциональна произведению квадрата концентрации NO на концентрацию кислорода, и это заставляет на практике предпочитать наивысшие концентрации аммиака в начальной смеси, чтобы получить максимально концентрированные нитрозные газы. Как показал Андрусэв\*), вы-

ход на контактах, начиная с отношения концентрации  $O_2 : NH_3 = 1,5$ , с увеличением отношения возрастает сравнительно мало, выигрыш же в аппаратуре абсорбционного отделения с увеличением концентраций  $NH_3$  получается весьма значительный. Поэтому с практической точки зрения наиболее рентабельно сжигание максимально богатых смесей, тем более, что это уменьшает необходимую температуру предварительного подогрева смеси.

Однако, мы ограничены в своих возможностях, с одной стороны, недостатком кислорода в смеси при слишком большом проценте аммиака, а с другой, взрывчатостью богатых смесей. Нижний предел взрываемости воздушно-аммиачных смесей при атмосферном давлении лежит около 14,6% аммиака, верхний — около 33%. Учитывая возможные колебания в составе смеси, на практике никогда не применяют сжигания смесей с содержанием выше 12%  $NH_3$ . Но и такой процент аммиака требует введения добавочного кислорода в смесь или добавочного воздуха в абсорбционные башни. Последний добавляется обычно в таком количестве, чтобы концентрация кислорода в выхлопных газах составляла около 5%.

Получение высококонцентрированных нитрозных газов может быть достигнуто путём сжигания аммиака в чистом кислороде или в воздухе, обогащённом кислородом. Большой расход кислорода при сравнительной дороговизне его получения делал этот процесс перспективным только в случае наличия в производстве дешёвого отбросного кислорода. Однако, последние достижения в области получения кислорода могут существенно изменить указанное положение. Стремления многих изобретателей и инженеров были направлены за последние 10—15 лет в сторону разработки методов сжигания аммиака в чистом кислороде с целью получения высококонцентрированных нитрозных газов. Это может быть достигнуто двумя путями: ступенчатым сжиганием аммиака или же непосредственным сжиганием аммиачно-кислородных смесей в присутствии водяного пара.

Первый метод, запатентованный J. G., заключается в том, что первоначально сжигается на контакте 10—11-процентная смесь аммиака с кислородом. После охлаждения до температуры порядка 200°С (выше точки конденсации слабой азотной кислоты) добавляется вновь 10% аммиака и сжигает-

\*) L. Andrussow, Zt. angew. Chemie, 39, 321 (1926); 40, 166 (1927).

ся опять. Это можно повторить несколько раз. Ожидавшаяся первоначально при подобном процессе большая потеря связанного азота, за счёт реакции перед вторым и последующими конверторами между окисью азота и аммиаком, с образованием элементарного азота, как оказалось, может быть сведена к минимуму при соответствующем подборе температур (ниже 200° Ц), материалов стенок трубопроводов и камер смешения (антикатализаторы), и, наконец, скорости газового потока.

Однако, на самом контакте при вторичном пропускании уже готовых окислов азота происходит добавочные потери (главным образом, за счёт диссоциации NO), и выход оказывается равным обычной величине 92—93%, но не от аммиака, а от всего связанного азота (т. е. в том числе и от уже имеющейся в смеси NO).

Поэтому окончательный выход по аммиаку оказывается в случае, например, трёхступенчатого сжигания равным (при подаче на каждую ступень равных весовых количеств аммиака и при выходе на каждом конверторе в 92%):

$$x = \frac{1}{3} \cdot 0,92 + \frac{1}{3} \cdot 0,92^2 + \frac{1}{3} \cdot 0,92^3 = 84,8\%$$

Эти увеличенные потери аммиака значительно ухудшают экономику метода и поэтому он не получил внедрения в промышленность.

На пути решения задачи прямого сжигания высококонцентрированных аммиачно-кислородных смесей первоначально стояли следующие трудности: взрывчатость подобных смесей и трудность поддержания постоянной температуры и отвода громадных количеств тепла, выделяющегося на контакте. Эти трудности были преодолены в основном путём добавки к аммиачно-кислородным смесям водяного пара. Быстрое охлаждение газовой смеси и конденсация водяных паров после конвертора и котла-утилизатора даёт возможность получить концентрированные окислы азота. С аппаратно-технологической стороны процесс оказался достаточно простым. Он нашёл практическое применение в Германии и Англии на ряде установок по получению крепкой азотной кислоты. Однако, даже при очень дешёвом кислороде экономическая рентабельность этого метода не является бесспорной.

Рассмотрим теперь влияние концентрации кислорода в нитрозных газах на вторую ста-

дию процесса производства слабой азотной кислоты.

Реакция (3) является реакцией третьего порядка и протекает достаточно медленно. Скорость её наряду с температурой определяется концентрацией реагирующих веществ и может быть выражена с помощью следующего уравнения:

$$-\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{dC_{NO_2}}{dt} = KC_{NO}^2 \cdot C_{O_2},$$

где  $C_{NO}$ ,  $C_{NO_2}$  и  $C_{O_2}$  — соответственно концентрации окиси азота, двуокиси азота и кислорода во время  $t$ ;  $K$  — константа скорости реакции. Реакция имеет отрицательный температурный коэффициент скорости, поэтому  $K$  увеличивается с понижением температуры.

Таким образом, скорость реакции пропорциональна произведению квадрата концентрации окиси азота и концентрации кислорода в газовой смеси.

Процесс окисления NO в NO<sub>2</sub> идёт в абсорбционных башнях с насадкой, где одновременно имеет место поглощение NO<sub>2</sub> водой с образованием в конечном счёте HNO<sub>3</sub>. Скорость абсорбции обычно во много раз больше скорости окисления, поэтому скорость суммарного процесса в абсорбционных башнях определяется скоростью наиболее медленно протекающего процесса, т. е. скоростью окисления NO в NO<sub>2</sub>.

Скорость реакции окисления NO в NO<sub>2</sub> имеет максимум при определённых концентрациях NO и O<sub>2</sub> в газовой смеси\*).

Однако, в определённых пределах скорость окисления NO в NO<sub>2</sub>, а стало-быть, и скорость суммарного процесса в абсорбционных башнях будет изменяться прямо пропорционально концентрации кислорода в газах, а следовательно, удельный объём абсорбционных башен будет изменяться обратно пропорционально концентрации кислорода.

Таково влияние кислорода на химическую сторону процесса. Но добавка чистого кислорода влияет на изменение удельного объёма абсорбционной системы также и чисто физически за счёт уменьшения объёма газовой смеси вследствие сокращения объёма балластного азота воздуха. Здесь удельный объём абсорбционной системы будет изменяться прямо пропорционально изменению объёма газовой смеси. Расчёты, выполненные

\* «Химическая промышленность», № 5 (1944); «Химическая промышленность», № 10 (1932).

С. И. Каргиним и А. Ф. Ивановым\*), показали, что физическое влияние добавки чистого кислорода ограничивается определённым пределом, после которого дальнейшее увеличение концентрации  $O_2$  в воздухе не уменьшает объёма нитрозных газов, поскольку избыточный кислород не вступает в реакцию и играет роль балластного азота.

Суммируя двойное (химическое и физическое) влияние концентрации кислорода в газовой смеси на удельный объём абсорбционной системы, Каргин и Иванов расчётным путём установили, что наибольший эффект дают первые порции добавочного кислорода вплоть до расхода кислорода, примерно,  $250 м^3$  на 1 т  $HNO_3$ , что соответствует концентрации кислорода в воздухе, поступающем на приготовление аммиачно-воздушной смеси, около 27%.

При этом производительность абсорбционной части установки увеличится вдвое. Следовательно, установка абсорбции, состоящая, например из 6 башен (диаметром 7 м и высотой 25 м) и рассчитанная на производство в нормальных условиях, т. е. без добавки кислорода, 60 тыс. т азотной кислоты в год, при работе на воздухе, обогащённом кислородом до концентрации около 27%, будет давать 120 тыс. т кислоты в год. Иными словами, капитальные затраты по цеху, производительностью 120 тыс. т азотной кислоты в год, сокращаются на сумму стоимости шести башен. Кроме того, расход нержавеющей стали на строительство указанной установки снижается, примерно, на 150 т.

В эксплуатационных расходах указанное сокращение капитальных затрат скажется в виде уменьшения суммы амортизации и расходов на текущий ремонт, содержание оборудования и прочих цеховых расходов, размер которых меняется пропорционально сумме капитальных затрат.

Соответствующими расчётами Каргин и Иванов показали, что интенсификация производства слабой азотной кислоты в установках при атмосферном давлении путём добавки чистого кислорода к аммиачно-воздушной смеси может окупить себя при стоимости кислорода не выше 1,8 коп. за  $1 м^3$  (100%  $O_2$ ).

В установках, работающих под повышенным давлением (типа Дюпон), применение обогащённого кислородом воздуха влечёт за собой сокращение расхода энергии на сжатие

воздуха, вследствие уменьшения объёма балластного азота в аммиачно-воздушной смеси.

Эффективность применения кислорода для интенсификации производства слабой азотной кислоты была показана на практике опытами, проведёнными на одном из заводов бригадой Харьковского химико-технологического института совместно с инженерами завода под руководством В. И. Атрощенко. Опыты проводились в 1942—43 гг. в течение длительного срока на производственной установке типа Дюпон с применением обогащённого кислородом воздуха.

В результате четырёхмесячных испытаний применения кислорода на опытной производственной агрегате, при концентрации кислорода в обогащённом воздухе 27—29% и концентрации  $NH_3$  в аммиачно-воздушной смеси 12%, были установлены следующие показатели работы агрегата сравнительно с работой в обычных условиях, т. е. без добавки кислорода:

1. Степень конверсии аммиака в контактном отделении повысилась с 93 до 95—97%.
2. Концентрация продукционной кислоты возросла с 54—56% до 59—60%.
3. Снижение расхода энергии на сжатие за счёт уменьшения количества балластного азота составило 20%.

Работа агрегата во время опытов протекала совершенно нормально. Опыты проводились с отключёнными теплообменниками без предварительного подогрева воздуха. Температура контактирования на сетках составляла 870—880°С, при температуре поступающей смеси около 80°С.

Содержание окислов азота в выхлопных газах при работе с кислородом резко снижалось в условиях, примерно, одинаковых нагрузок и при максимальной производительности не превышало 0,3%. Содержание кислорода на выхлопе составляло 5,5—5%. Давление в голове системы 6,7—6,4 ат, в хвосте 5,5—4,9 ат.

Поскольку применение обогащённого кислородом воздуха исключает необходимость его предварительного подогрева, в технологической схеме теплообменники должны быть заменены котлами-утилизаторами тепла реакции, что дополнительно увеличит эффективность процесса.

Полученные результаты показывают, что применение обогащённого кислородом воздуха является мощным фактором интенсификации процесса производства слабой азотной кислоты.

\*) «Химическая промышленность», № 4 (1944).

Эффективность применения кислорода бесспорна при использовании дешёвого отбросного кислорода. Строительство же специальных кислородных установок может оказаться целесообразным лишь при условии получения дешёвого кислорода.

#### Применение кислорода в производстве крепкой азотной кислоты

Как было показано выше, азотная кислота, получающаяся на современных установках окислением аммиака, имеет крепость 50—60%. Для многих потребляющих производств, особенно в военное время, требуется азотная кислота крепостью 93—98%.

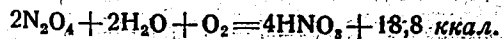
Простой дистилляцией кислоту такой концентрации получить нельзя, так как при концентрации 68,4% азотная кислота образует с водой азеотропную смесь.

В настоящее время производство кондензированной азотной кислоты осуществляется двумя способами.

Первый из них связан с большим сродством кондензированной серной кислоты к воде и осуществляется путём перегонки смеси кондензированной серной кислоты и слабой азотной кислоты в специальных колоннах с барботажными колпачками, обогреваемых острым паром. Этот способ концентрирования за последние годы получил повсеместное распространение и достиг большой степени совершенства. Он, однако, имеет ту отрицательную сторону, что связан с расходом крепкой серной кислоты в количестве около 4 т (моногидрата) на 1 т получаемой азотной кислоты (моногидрата). Получающаяся разбавленная серная кислота должна снова концентрироваться, что требует громоздкой аппаратуры и связано с большим расходом топлива.

Второй способ производства концентрированной азотной кислоты — прямой синтез крепкой кислоты — сравнительно недавнего происхождения и хотя по своей идее прост, потребовал тем не менее для своего развития ряда лет упорного труда. Он состоит в окислении газообразным кислородом под высоким давлением четырёхоксида азота в смеси с водой, взятых в правильных пропорциях, в автоклаве специальной конструкции.

Этот процесс основывается на реакции:



Слабая азотная кислота и четырёхокись азота получают совместно и непосредствен-

но при окислении аммиака. Четырёхокись азота проще всего получать путём окисления аммиака чистым кислородом. В этом случае, благодаря отсутствию больших количеств инертных газов, можно сконденсировать четырёхокись азота прямо из продуктов сгорания. Однако, там, где аммиак окисляется воздухом, четырёхокись присутствует в нитрозных газах в разбавленном состоянии и должна рекуперироваться в добавочном аппарате, прежде чем быть полученной в чистом виде.

Отсюда можно видеть, что прямой синтез может сочетаться с окислением аммиака либо чистым кислородом, либо воздухом.

Сжигание аммиака с кислородом в комбинации с прямым синтезом концентрированной азотной кислоты осуществляется на очень компактной и эффективной установке, которая нуждается в меньшем, хотя и более квалифицированном персонале. Вместо аппарата для концентрирования должна быть установка, дающая нужный кислород как для окисления аммиака, так и для получения крепкой азотной кислоты.

Сжигание аммиака с воздухом в комбинации с прямым синтезом концентрированной кислоты имеет то большое преимущество, что нуждается в установке производства кислорода гораздо меньших размеров, но требует специальной аппаратуры для рекуперации четырёхоксида азота. Однако, такие установки чрезвычайно гибки и очень просты в аппаратном оформлении.

Рекуперация четырёхоксида азота осуществляется путём поглощения её концентрированной азотной кислотой с получением так называемого нитроолеума и с последующей отгонкой и конденсацией чистой четырёхоксида азота.

Технологическая схема прямого синтеза концентрированной азотной кислоты, с применением парокислородного окисления аммиака для получения жидкой  $\text{N}_2\text{O}_4$ , состоит в следующем.

Газообразные кислород и аммиак из соответствующих газгольдеров подаются вентиляторами в расположенную под конвертором камеру смешения, где смешиваются в пропорции 1,85:1 по объёму. Одновременно в камеру смешения подаётся водяной пар в количестве 35% весовых. Добавка пара необходима с целью предотвращения возможности взрыва газовой смеси и поддержания необходимой температуры сжигания. Затем смесь направляется в конвертор, где происходит

сжигание аммиака кислородом на плоских платиновых или платиново-родиевых сетках при температуре около  $850^{\circ}\text{C}$ . Ниже сеток в конвертере помещается дырчатый диск, на котором поддерживается слой воды для предотвращения возможности взрыва в случае подачи на сетки смеси ошибочной пропорции. Нитрозные газы проходят далее через котёл-утилизатор тепла, где охлаждаются до температуры приблизительно  $165\text{--}170^{\circ}\text{C}$ . Этот котёл нормально даёт всё количество пара, добавляемое к аммиачно-кислородной смеси в камере смешения. Из котла газы направляются в скоростной холодильник, где пар и часть водяных паров, образовавшихся в результате реакции окисления аммиака, конденсируются. Конденсат состоит из очень слабой азотной кислоты, крепостью  $1,5\text{--}2\%$ , которая не может быть использована и выбрасывается в канализацию. Газы, состоящие из окиси азота, двуокиси азота, кислорода и остаточных паров воды, подвергаются дальнейшему охлаждению в газовом холодильнике, где окись азота частично окисляется в двуокись азота. В холодильнике образуется некоторое количество конденсата в виде приблизительно 50-процентной азотной кислоты. Этот конденсат идёт в дальнейшем на переработку вместе с жидкими окислами азота. Окисление окиси азота заканчивается в окислительной башне. Благодаря высокой концентрации кислорода в газах требуется окислительная башня относительно малых размеров по сравнению с башней, необходимой в случае сжигания аммиака с воздухом.

Из окислительной башни газы поступают в хвостовой холодильник, где конденсируется азотная кислота крепостью около  $70\%$ , которая передаётся в смешительный резервуар. Газы из хвостового холодильника содержат практически чистую четырёхокись азота, которая конденсируется в ожигающем аппарате, охлаждаемом рассолом до температуры приблизительно  $-10^{\circ}\text{C}$ . Из этого аппарата жидкая  $\text{N}_2\text{O}_4$  поступает в смешительный резервуар для смешения со слабой азотной кислотой и далее в автоклав, где подвергается окислению чистым кислородом под повышенным давлением. Остаточные газы из ожигающего аппарата идут в хвостовой абсорбер, снабжённый рубашкой, охлаждаемой рассолом, где они промываются охлаждённой  $98\%$ -ной азотной кислотой. Кислота из абсорбера передаётся в отбелочную колонну для дегазации. Те части скоростного холодильника, газового холодильника, окис-

лительной башни, хвостового холодильника и соединительных трубопроводов, которые приходят в контакт с нитрозными газами и азотной кислотой, изготавливаются из кислотостойкой стали. Ожижающий аппарат делается из алюминия.

В том случае, когда применяется сжигание аммиака с воздухом, необходим иной метод обработки продуктов сгорания, который влечёт за собой более громоздкий тип установки. Схема такой установки показана на рисунке (см. стр. 34).

Нитрозные газы, полученные в конвертере 1 в результате окисления аммиака кислородом воздуха, пройдя теплообменник-подогреватель воздуха 2 и котёл-утилизатор 3, охлаждаются в газовом холодильнике 4, где реакционная вода частично конденсируется в виде слабой азотной кислоты. Эта кислота поступает на орошение хвостовой башни системы 7.

Далее нитрозные газы поступают в окислительную башню 5, где одновременно имеет место и охлаждение газов путём контакта с орошающей слабой азотной кислотой, которая по выходе из башни охлаждается в водяном холодильнике и снова подаётся на орошение.

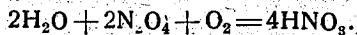
Газы после охлаждения промываются в системе двух или трёх последовательно включённых башен с насадкой 98-процентной  $\text{HNO}_3$ , поглощающей двуокись азота. Тепло растворения, выделяющееся во время процесса, удаляется интенсивным охлаждением кислоты, циркулирующей в теплообменниках, охлаждаемых рассолом.

Раствор  $\text{NO}_2$  в азотной кислоте дегафицируется в отбелочной колонне 8. Получаемый таким путём  $\text{NO}_2$ -газ ожигается в конденсаторах, охлаждаемых рассолом, и передаётся в резервуар с мешалкой 10 для смешения со слабой азотной кислотой.

Между прочим вышеописанная система также даёт возможность для переработки нитрозных газов и слабой азотной кислоты, когда получаемые количества достаточно велики, чтобы сделать эту переработку экономически выгодной. В зависимости от степени окисления нитрозные газы можно пропускать из нитраторов в окислительную башню или в башню для абсорбции, где  $\text{NO}_2$  улавливается и ожигается, как описано выше.

Смесь разбавленной азотной кислоты и четырёхокиси азота составляется таким образом, чтобы отношение более или менее

соответствовало пропорциям, требуемым уравнением:



Эта смесь затем подается в автоклав для обработки кислородом под давлением 50 ат.

кожуха уравновешивается эквивалентным давлением снаружи в кольцевом пространстве.

Чтобы защитить стальной корпус от разбедания кислотой в случае повреждения внутреннего кожуха, в кольцевое простран-

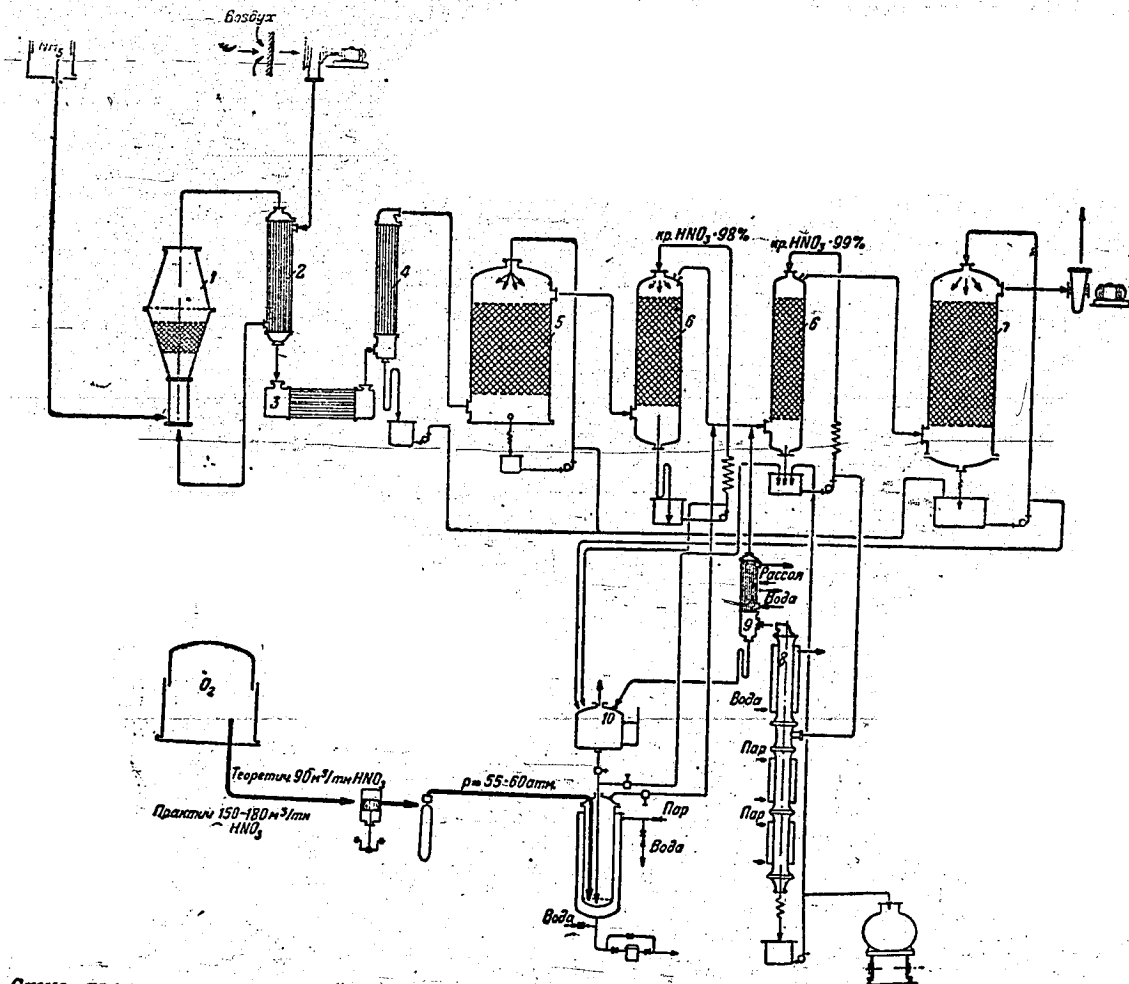


Схема прямого синтеза азотной кислоты. 1 — контактный аппарат, 2 — теплообменник, 3 — котел-утилизатор; 4 — газовый холодильник, 5 — окислительная башня, 6 — аппарат нитроолеумной абсорбции, 7 — абсорбционная башня, 8 — отбелочная колонна, 9 — холодильник-конденсатор, 10 — мешалка, 11 — автоклав.

Автоклав состоит из корпуса кованой стали и стальной крышки. Внутри стального корпуса находится алюминиевый кожух, прикрепленный к нижней стороне крышки. Кожух содержит подлежащую окислению загрузку, и давление внутри этого

ство между обоими корпусами помещается свободно сидящая алюминиевая футеровка. Последняя снабжена у дна выпускным отверстием.

Кислород вводится в автоклав по трубе, доходящей почти до дна. Давление дово-



дят до 50 ат и поддерживают приблизительно четыре часа. Температура поднимается примерно до 70° Ц (оптимальная температура).

По окончании реакции загрузка нагнетается под давлением в цистерну, откуда идёт в дегазационную или отбелочную колонну для удаления избыточной двуокиси азота. Дегазационная колонна состоит из двух секций: нижней, снабжённой паровой рубашкой, и верхней с водяным охлаждением. Кислота подаётся в верхнюю часть нижней секции и при прохождении вниз нагревается, при этом отгоняются окислы азота.

В верхней секции конденсируются и удаляются с помощью насадки пары азотной кислоты, попавшие вместе с окислами. Кислота, вытекающая из основания нижней секции, свободна от растворённых окислов азота и после охлаждения поступает в хранилище. Двуокись азота из головной части верхней секции поступает в ожижающий аппарат, где она конденсируется.

Оба описанных типа установки отличаются между собой тем, что в случае сжигания с воздухом расходуется гораздо меньше кислорода, и таким образом кислородная установка должна быть гораздо меньших размеров. С другой стороны, оборудование для конденсации требует больших размеров, а также необходимо большее количество холода.

По сравнению с заводами, где для концентрирования азотной кислоты пользуются серной кислотой, преимуществом вышеуказанных установок является значительно меньшая потребность в материалах и площади и, кроме того, отпадают громоздкие установки реконцентрирования серной кислоты со всеми сопровождающими их неудобствами.

В нижеследующих таблицах приведены данные о количестве необходимых материалов на строительство установок и расходных коэффициентах на 1 т азотной ки-

слоты при её производстве различными методами\*).

Из сравнения данных таблиц можно сделать вывод, что наиболее экономичным является метод III производства крепкой азотной кислоты. К его преимуществам следует отнести отсутствие расхода пара и зна-

Таблица I

Сравнение веса материалов, площадок заводов и кубатуры зданий, необходимых для установок производства азотной кислоты различными методами

(Данные для установок, производительностью 50 т моногидрата в сутки)

Метод I	Метод II	Метод III
Окисление аммиака воздухом с получением слабой азотной кислоты при атмосферном давлении; конечное концентрирование серной кислотой	Окисление аммиака кислородом в комбинации с прямым синтезом крепкой азотной кислоты	Окисление аммиака воздухом в комбинации с прямым синтезом крепкой азотной кислоты с применением рекуперации окислов азота нитроолеумной абсорбцией
Сталь и чугун 890 т	636 т	564 т
Нержавеющая и жароупорная сталь и др. спецматериалы 153 т	16 т	76 т
Свинец 35 т	—	—
Алюминий 11 т	45 т	60 т
Ферро-силиций 135 т	—	—
Кирпичи и каменный товар 1776 т	3 т	200 т
Общий вес: 3000 т	700 т	900 т
Площадка 2200 м <sup>2</sup>	1900 м <sup>2</sup>	1900 м <sup>2</sup>
Кубатура здания 32000 м <sup>3</sup>	21 000 м <sup>3</sup>	20 000 м <sup>3</sup>

Примечания: 1. Цифры вышеприведённой таблицы лишь приблизительные. Для всех трёх методов сюда включаются: хранение безводного и газифицированного аммиака, установка для испарения аммиака, холодильная установка и все необходимые для хранения кислоты цистерны.

2. Для метода I — сюда также включаются: установка для концентрирования серной кислоты и газогенераторная установка.

3. Для методов II и III — также включаются: установка для производства кислорода и газгольдер для кислорода.

чительно меньший расход кислорода по сравнению с методом II. Техно-экономические

\* Таблицы основываются на данных фирмы Бамаг и заимствованы из доклада Манинга на собрании Института инженеров-химиков и Бристольской секции Общества химической промышленности, опубликованного в Chemistry and Industry № 11, 98—104 (1943).

расчёты, проведённые в Государственном институте азотной промышленности, также подтверждают этот вывод. Расчёты показывают, что наиболее экономичной, повидимому, будет комбинированная установка с получением 68 % крепкой азотной кислоты (98 %) методом прямого синтеза и 32 % слабой кислоты (55 %) обычным методом.

200 т в сутки, потребность в кислороде составит около 1300 м<sup>3</sup>/час.

В заключение необходимо отметить существенный недостаток современных установок по производству крепкой азотной кислоты прямым синтезом — это периодичность работы автоклавов, в которых протекает основная реакция взаимодействия между кислоро-

дом, четырёхокисью азота и водой, в то время как все остальные стадии процесса являются непрерывно действующими.

Разработка метода и аппаратуры для непрерывного окисления смесей разбавленной азотной кислоты и четырёхоксида азота кислородом, обогащённым кислородом воздухом или обычным воздухом, является одной из важнейших очередных задач исследователей и инженеров азотной промышленности.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Проф. И. П. Усюкин (МИХМ): Московский институт химического машиностроения занимался проблемой применения кислорода в производстве крепкой и слабой азотной кислоты.

Подсчёты показывают, что использование кислорода в контактном отделении завода азотной кислоты не сулит выгоды. Вопрос о применении кислорода в абсорбционном отделении требует дополнительного рассмотрения. Есть основания утверждать, что производительность абсорбционного отделения можно поднять с помощью кислорода до двух раз.

но поднять с помощью кислорода до двух раз.

Максимальное значение кислород может иметь в случае получения крепкой азотной кислоты прямым синтезом.

Задачу производства крепкой азотной кислоты следует формулировать таким образом: как выгоднее получить крепкую азотную кислоту — путём концентрирования её с помощью серной кислоты или непосредственным синтезом. Приблизительно эти процессы можно сопоставить так: если мы получаем крепкую азотную кислоту с помощью серной, то мы затрачиваем, помимо электроэнергии, пара и т. д., 3,5 т купоросного масла; при прямом синтезе мы затрачиваем соответ-

Сравнение расходных коэффициентов для различных методов производства азотной кислоты

(Расходные коэффициенты на 1 т моногидрата)

Таблица 2

	Метод I	Метод II	Метод III
Платина . . . . .	0,086 г	0,086 г	0,086 г
Кислород . . . . .	—	930 м <sup>3</sup>	155 м <sup>3</sup>
Электроэнергия . . . . .	247 квт-ч	790 квт-ч	460 квт-ч
Пар . . . . .	0,8 т	0,5 т	0,6 т
Вода . . . . .	390 м <sup>3</sup>	220 м <sup>3</sup>	250 м <sup>3</sup>
Холод . . . . .	106 000 ккал	145 000 ккал	190 000 ккал
Топливо (уголь или кокс) . . . . .	0,55 т	—	—
Пар, генерируемый на установке . . . . .	0,8 т	0,25 т	0,8 т

Примечания: 1. Расходные коэффициенты для метода I включают установку слабой азотной кислоты, установку концентрирования азотной кислоты, установку концентрирования серной кислоты, включая газогенераторную установку.

2. Электроэнергия, необходимая для производства кислорода в методах II и III, представляет переменную величину и зависит от принятого способа производства кислорода. В цифре расхода электроэнергии это включено приблизительно, как 0,6 квт-ч на 1 м<sup>3</sup> кислорода.

3. Электроэнергия, потребная для производства холода, входит в статью «электроэнергия».

4. Совершенно не включён расход электроэнергии на циркуляцию холодильной воды, так как давление в подающем водопроводе соответствует предъявляемым требованиям.

Исходя из этого, техническая политика нашей азотной промышленности должна быть направлена на строительство у нас установок по производству крепкой азотной кислоты методом прямого синтеза, являющихся в современных условиях наиболее технически совершенными и экономичными.

Строительство этих установок будет связано с необходимостью обеспечить их чистым кислородом, так как последний, по условиям технологии, является необходимым сырьём производства.

Исходя из практического расхода 150—170 м<sup>3</sup> кислорода на 1 т азотной кислоты, при мощности азотнокислотной установки в

ственно 150 м<sup>3</sup> кислорода на 1 т продукта. Что обходится дороже, от того следует отказаться. Подсчёты показывают прямую выгоду получения крепкой азотной кислоты непосредственным синтезом, даже если 1 м<sup>3</sup> кислорода будет стоить до 20 коп. Капитальные затраты по указанным двум способам характеризуются такими цифрами: на 1 т крепкой азотной кислоты в год, полученную с помощью серной кислоты — 620 руб., прямым синтезом — 520 руб. Эти цифры должны быть несколько скорректированы, учитывая новую аппаратуру с повышенной производительностью. Таким образом, можно утверждать, что капитальные затраты по этим двум методам будут примерно одинаковыми.

Наконец, в нашу оценку следует включить ещё один фактор — вредность производства азотной кислоты. Работать на азотных заводах необычайно трудно. Если стоимость тонны азотной кислоты при её концентрировании с серной составляет 30 руб., то я утверждаю, что на многих заводах заплатили бы на 100 руб. дороже, лишь бы избавиться от вредных газов.

Повторяю, что прямой синтез для получения крепкой азотной кислоты безусловно экономичен, независимо от наличия отбросного кислорода. Кроме того, он обеспечивает нормальные санитарные условия работы.

Проф. Д. А. Эпштейн (Академия химической защиты Красной Армии): Способ получения крепкой азотной кислоты, применяемый сейчас на азотных заводах, несомненно устарел. Многократные подсчёты, произведённые Гипроазотом ещё до войны, указывают на то, что прямой синтез себя оправдывает, даже при более высокой стоимости кислорода, чем в новых установках системы акад. П. Л. Капицы. Следует отметить, что в Германии установка по получению азотной кислоты прямым синтезом осуществлена ещё в 1930 г., подобные установки имеются также в Польше и Японии.

Противников нового способа получения азотной кислоты путём прямого синтеза не имеется. Этот вопрос достаточно ясен как с технической, так и с экономической сторон. Каким же путём осуществляется этот прямой синтез и нужен ли в этом процессе кислород? Фирма Бамаг в 1930 г. избрала путь осуществления прямого синтеза, применяя кислород. Одна из итальянских фирм пошла по другому пути. Она использовала сжигание

аммиака в воздухе под атмосферным давлением с сжатием газа при последующем окислении. Таким образом, способ осуществления прямого синтеза без кислорода был разработан почти одновременно. Однако, впоследствии перешли к другому методу, который кажется наиболее совершенным экономически — сжиганию аммиака в воздухе с последующим выделением окислов азота абсорбцией. Этот метод, но с применением давления был опробован на одном из наших химических комбинатов. Установка работала несколько дней и показала хорошие результаты — выход окислов азота был вполне удовлетворительным.

Вряд ли при существующих ценах на кислород будет рентабельным осуществлять в прямом синтезе окисление аммиака чистым кислородом. Этот вопрос следует тщательно проанализировать. Однако, в процессе прямого синтеза есть вторая стадия, в которой необходим чистый кислород.

Почему до сих пор кислород не применялся достаточно широко для интенсификации производства азотной кислоты?

Часть работников азотной промышленности придерживалась той точки зрения, что нельзя повышать процент аммиака в смеси более применяемого. Если добавлять кислород, нужно соответственно увеличивать содержание аммиака, это будет иметь своим следствием изменение температурного режима. В этом направлении серьёзный шаг был сделан во время войны одним из заводов, где повысили количество аммиака в смеси до 11—12% и стали использовать отбросной кислород.

Кислород в азотной промышленности нужен в первую очередь для парокислородной газификации. Здесь он даёт исключительно большой эффект и обеспечивает возможность использовать для газификации дешёвые виды топлива.

Инж. С. Л. Мурзин (ГИАП): Ещё до войны на ряде заводов весь отбросной кислород использовался для производства азотной кислоты.

Давая положительную оценку использованию отбросного кислорода в азотной промышленности, я должен сказать, что необходимость постройки специальной кислородной установки для интенсификации производства азотной кислоты вызывает весьма существенные сомнения. Как известно, производство азотной кислоты состоит из ряда стадий. В абсорбционном отделении, в кото-

ром протекает ряд химических процессов, кислород окажет несомненно положительное влияние на процесс окисления NO. Однако, интенсификация производительности этого отдела оставит без изменения остальные стадии производства. Стоимость абсорбции составляет величину порядка 60 руб. на тонну годовой мощности. За счёт снижения стоимости, благодаря кислороду, мы получим 30 руб. Это может дать эффект лишь в том случае, если кислород очень дешёв, не дороже 1,5 коп. за 1 м<sup>3</sup>.

Азотная промышленность должна внедрять прямой синтез крепкой азотной кислоты. Для этого, конечно, понадобится кислород, в основном, в двух стадиях процесса — при автоклавировании с расходом 150—160 м<sup>3</sup> и для парокислородного метода с расходом 900 м<sup>3</sup> кислорода на тонну продукта. Прямой синтез крепкой азотной кислоты является принципиально более передовым. Он даёт более дешёвую кислоту, соответствующие установки будут более технически совершенными и механизированными.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КИСЛОРОДА В СУЛЬФИТ-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ\*)

Инж. М. Г. ЭЛИАШБЕРГ

*Доцент Лесотехнической академии им. Кирова Матвей Герасимович Элиашберг много лет работает в целлюлозно-бумажной промышленности. Он руководил проектированием ряда заводов, являлся техническим руководителем производства. Тов. Элиашберг имеет более 70 научных работ в области изучения химических процессов, связанных с получением целлюлозы.*

*М. Г. Элиашберг работает над применением кислорода для получения концентрированной сульфитной кислоты и интенсификации процесса варки целлюлозы. Он является заместителем директора по научной части Центрального научно-исследовательского института целлюлозно-бумажной промышленности.*

Применение кислорода в сульфит-целлюлозном производстве открывает широкие перспективы по увеличению выработки целлюлозы на действующем оборудовании, снижению её стоимости и удешевлению строительства новых целлюлозных заводов. Применение кислорода открывает наиболее простой и надёжный способ получения высококонцентрированной сульфитной кислоты, что, как известно, является основной проблемой сульфит-целлюлозного производства.

Сульфитная целлюлоза представляет собой волокнистый продукт, получаемый при обработке древесины раствором кислой кальциевой соли сернистой кислоты [бисульфитом кальция —  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ] в сернистой кислоте.

Значение сульфитной целлюлозы в народном хозяйстве очень велико, так как она является основным полуфабрикатом для производства бумаги, пироксилина, бездымного пороха, целлулоида, искусственного шёлка, целлофана, целлюлозных лаков, пластических масс и др.

От природной целлюлозы-клетчатки, образующей стенки клеток растительной ткани, сульфитная целлюлоза отличается присутствием в ней, помимо клетчатки, некоторого количества примесей, сопутствующих целлюлозе в древесине.

В древесине содержится около 45% целлюлозы; остальные 55% составляют так называемые инкрустирующие вещества (главным образом, лигнин — 30% и гемицеллюлоза — 20%), пронизывающие целлюлозные клетки (волокна) и скрепляющие их друг с другом. Этим веществам древесина обязана

\*) Доклад на заседании Технического совета Главкислорода при СНК СССР 27 июля 1944 г.