

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Інститут хімічних технологій та фармацевтики

Кафедра хімічних технологій

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних занять з курсу
"Технологія зв'язаного азоту"
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ
Протокол № 10 від 27 квітня 2023 р.

Одеса: ОП, 2023

Методичні вказівки до лабораторних занять з курсу "Технологія зв'язаного азоту" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: Ю.М. Єпутатов, І.В. Шаповал; Нац. ун-т "Одеська політехніка". – Одеса, 2023. – 53 с.

Укладачі: Єпутатов Ю.М., к.х.н, доцент,
Шаповал І.В., старший викладач

Ю.М. Єпутатов, І.В. Шаповал. **Методичні вказівки до лабораторних занять з курсу "Технологія зв'язаного азоту"**. В методичних вказівках наведено теоретичне обґрунтування, методики виконання лабораторних робіт та порядок оброблення отриманих експериментальних даних. Наведено вимоги до протоколів лабораторних робіт та основні положення техніки безпеки в лабораторії. Методичні вказівки призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

ЗМІСТ

I. Виробництво амоніаку.....	4
Лабораторна робота № 1. Очистка технологічного газу розчином моноетаноламіну (МЕА).....	4
1. Короткі відомості про процес.....	4
1.1. Методи очищення технологічного газу у виробництві аміаку	5
1.2. Очищення газів від діоксиду вуглецю водними розчинами	6
етаноламінів	6
1.3. Експериментальна частина.....	11
1.3.2. Методи контролю	12
1.3.3. Методи розрахунку	12
1.3.4. Розрахункові завдання	13
1.4. Контрольні питання	14
Лабораторна робота № 2. Практичне визначення оптимальної концентрації розчину МЕА для очищення технологічного газу від CO ₂	15
2.1. Метод вимірювання.....	15
2.2. Засоби вимірювання, допоміжні пристрої та реактиви	15
2.3. Підготовка до виконання вимірювань.....	15
2.4. Виконання вимірювань	16
2.5. Оброблення результатів експерименту	16
2.6. Контроль точності вимірів.....	16
II. Виробництво нітратної кислоти	17
Лабораторна робота № 3. Каталітичне окиснення амоніаку.....	17
3.1 Короткі відомості про процес	17
3.2. Експериментальна частина.....	20
3.3. Оброблення результатів експерименту.....	22
3.4. Контрольні питання	23
Лабораторна робота № 4. Вивчення фізико - хімічних основ селективного каталітичного очищення «хвоста» газів з оксидів азоту	24
4.1. Короткі відомості про процес.....	24
4.1.3. Відновлення гідрогеном	26
4.1.4. Відновлення карбоногідрогенами (вуглеводнями).....	27
Лабораторна робота № 5. Вивчення визначальних факторів процесу селективної каталітичної очищення "хвоста" газів з нітроген оксидів	29
5.1. Короткі відомості про процес.....	29

5.1.1. Методи очищення “хвостових” газів від нітроген оксидів	31
5.2. Експериментальна частина.....	32
5.3. Контрольні питання	33
Лабораторна робота № 6. Вивчення фізико-хімічних основ високотемпературного каталітичного очищення «хвостових» газів від оксидів азоту.....	34
6.1. Короткі відомості про процес	34
6.2. Експериментальна частина.....	38
6.3. Оброблення результатів експерименту	40
III. Виробництво аміачної селітри	41
Лабораторна робота № 7. Вивчення фізико-хімічних основ процесу нейтралізації	41
7.1. Короткі відомості про процес	41
7.2. Експериментальна частина.....	44
7.3. Контрольні питання	45
IV. Виробництво карбаміду	46
Лабораторна робота № 8. Вивчення та визначення складу карбаміду.....	46
8.1. Короткі відомості про процес.....	46
8.2. Експериментальна частина	49
8.2.1. Порядок проведення роботи	49
8.2.2. Засоби вимірювання, допоміжні пристрої та реактиви	50
8.2.3. Підготовка до аналізу.....	50
8.2.4. Проведення аналізу.....	51
8.3. Оброблення результатів експерименту	52
8.4. Контрольні запитання	52
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	53

I. Виробництво амоніаку

Лабораторна робота № 1. Очистка технологічного газу розчином моноетаноламіну (МЕА)

Мета роботи: Практичне вивчення процесу очистки конвертованого газу розчином моноетаноламіну від CO₂.

1. Короткі відомості про процес

У 1913 р. Габер і Бош розробили метод синтезу амоніаку із простих речовин за реакцією:



Цей метод виявився найбільш економічним і протягом порівняно короткого часу був реалізований у промислових масштабах у низці країн і в даний час є основним методом виробництва зв'язаного нітрогену.

Сучасний процес виробництва амоніаку складається з трьох основних стадій:

1. Отримання вихідного газу (синтез-газу).
2. Очистка газу від домішок.
3. Синтез амоніаку на каталізаторі.

Основними способами отримання синтез-газу є газифікація палив:



та конверсія карбоногідрогенових газів:



В даний час у промисловості все більш широко застосовується двоступінчаста конверсія: спочатку здійснюється часткова конверсія метану з водяною парою на каталізаторі в трубчастих печах (тиск 20 – 40 атм), потім пароповітряна конверсія метану та СО в шахтних конверторах.

При конверсії карбоногідрогенових газів та газифікації палива поряд з водородом виходить карбон(II) оксид, який далі також конвертується за реакцією:



що призводить до збільшення вмісту водороду в газі. Конверсію СО проводять на середньотемпературному каталізаторі (при 400 – 500 °С), після чого в газі залишається 3 – 4 % карбон(II) оксиду, що не прореагував, і потім часто – на низькотемпературному каталізаторі (при 200 – 280 °С), при цьому залишковий вміст СО в газі знижується до 0,2 – 0,6 %, що спрощує подальше очищення газу.

Нітрогенгідрогенова (азотоводнева) суміш, отримана будь-яким із перерахованих способів, містить домішки (СО, СО₂, сполуки сульфура та ін.), які отруюють каталізатор синтезу амоніаку. Тому синтез-газ піддають ретельному очищенню від шкідливих домішок.

Очищення газу від сполук сульфуру проводиться перед конверсією метану. Для очищення застосовують активоване вугілля або інші сорбенти, наприклад, поглинальну масу на основі ZnO та CuO.

Очищення конвертованого газу від сульфура можна проводити шляхом промивання його моноетаноламіновим, миш'яково-содовим та іншими розчинами або застосовувати для цієї мети адсорбенти (активоване вугілля, болотяну руду, піролюзит).

Після очищення від сульфуру очищають газ від карбон(IV) оксиду. Для видалення CO₂ газ промивають водою під тиском 20 – 30 атм або розчином моноетаноламіну при атмосферному або підвищеному тиску. Іноді очищення проводять у дві стадії: першу – під атмосферним, другу – під підвищеним тиском.

Як абсорбент CO₂ застосовуються, крім того, розчин карбонату калію, що містить сполуки миш'яку, або аміачна вода. При аміачному очищенні CO₂ зв'язується в карбонат амонію, який на стадії регенерації поглинального розчину розкладається при нагріванні на CO₂ та NH₃.

Очищення газу від залишків CO після конверсії карбон(II) оксиду на середньотемпературному каталізаторі проводиться шляхом промивання газової суміші мідноаміачним розчином під тиском 120 – 150 або 300 атм або промиванням рідким нітрогеном при температурі – 190 °С. Крім CO нітроген повністю поглинає залишки метану і аргону, також є небажаними домішками при синтезі амоніаку.

Після конверсії карбон(II) оксиду на низькотемпературному каталізаторі та видалення CO₂ очищення газу від залишків CO та CO₂ проводиться шляхом каталітичного гідрування за реакціями:



Такі технологічні стадії, як очищення газів та синтез амоніаку з нітрогену та гідрогену, проводяться під підвищеним тиском. Для стиснення газів донедавна застосовувалися поршневі компресори різних марок та продуктивності, головним чином багатоступінчасті. Останнім часом для попереднього стиснення газів до 3,0 МПа все ширше стали застосовувати турбокомпресори. Порівняно недавно багатоступінчасті турбокомпресори почали використовуватиме стиснення до 30,0 МПа.

Зазвичай для очищення газ відбирають з будь-якої проміжної щаблі компресора і після очищення повертають у наступний ступінь цього компресора для дотискання.

Очищена від шкідливих домішок нітрогеногідрогенова (азотоводнева) суміш, стиснута до необхідного тиску, прямує у відділення синтезу амоніаку. Існують системи синтезу високого, середнього та низького тиску.

Синтез здійснюється в колонах на каталізаторі за температури від 450 до 550 °С. Ступінь перетворення нітрогеногідрогенової суміші на амоніак за один прохід через каталізатор невелика, тому в сучасних системах синтезу завжди застосовується багаторазова циркуляція газу з проміжним виділенням амоніаку при охолодженні. Для створення циркуляції газів в системі встановлюються спеціальні компресори, що дотискають (поршневі або турбокомпресори).

Реакція синтезу амоніаку протікає із виділенням тепла, яке останнім часом почали використовуватиме отримання пари.

1.1. Методи очищення технологічного газу у виробництві аміаку

У сучасних схемах виробництва амоніаку найбільш поширене очищення конвертованого газу від CO₂ під тиском 2,8 МПа. Концентрація CO₂ в газі, що очищається, зазвичай близька до 18 %, тобто. парціальний тиск CO₂ становить близько 0,5 МПа.

В умовах очищення під тиском ефективні методи очищення, за яких абсорбент можна повністю (або частково) регенерувати шляхом зниження тиску. До таких методів належать процеси, що базуються на фізичній абсорбції. Однак за допомогою фізичної абсорбції, як правило, не можна досягти тонкого очищення (за винятком абсорбції при низьких температурах), тому потрібна доочищення абсорбцією. У вітчизняній азотній промисловості нині застосовуються такі методи очищення газу від діоксиду вуглецю:

- моноетаноламінове очищення (МЕА);
- очищення змішаними розчинами моноетаноламіну (МЕА) та діетаноламіну (ДЕА);
- очищення гарячими розчинами поташу, активованими діетаноламіном або сполуками миш'яку;
- водне очищення;
- очищення метанолом за низьких температур.

Моноетаноламінова очищення найбільш економічна при низькому тиску і при малому вмісті CO_2 у вихідному газі, тобто. при малому парціальному тиску CO_2 ($< 0,2$ МПа). Поташне очищення економічне тільки при абсорбції під тиском. Підвищена температура абсорбції дозволяє збільшити концентрацію поташу у розчині, збільшити швидкість абсорбції. Розчин поташу регенерується при нагріванні та частковому зниженні тиску. Однак швидкості абсорбції та десорбції при поташному очищенні невеликі, що призводить до збільшення габаритів масообмінних апаратів.

Моноетаноламінова очищення істотно дорожче за поташне. Однак завдяки низці удосконалень схем (застосування схем з роздільними потоками, поєднання тепло- та масообміну, збільшення ступеня насичення абсорбенту) показники процесу різко покращилися. Витрата тепла при МЕА-очищенні дорівнює витраті тепла при поташному очищенні, витрата електроенергії нижче, ніж у поташному очищенні, а ступінь очищення вище.

Водне очищення в даний час використовується тільки в агрегатах виробництва аміаку, введених в дію в 80-х роках і раніше. Процес очищення вважається застарілим, отже він вимагає великих витрат електроенергії та при його використанні великі втрати водню (5 – 6 %). Очищення холодним метанолом найбільш ефективно у поєднанні зі схемами, в яких газ надходить на глибоке охолодження, і при комплексному очищенні газу від CO_2 та сірчистих сполук.

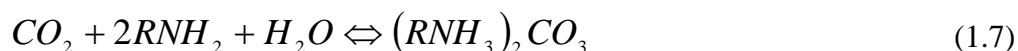
1.2. Очищення газів від діоксиду вуглецю водними розчинами етаноламінів

1.2.1. Механізм поглинання CO_2 водними розчинами етаноламінів

Найбільш відомими етаноламінами, що застосовуються у процесах вилучення діоксиду вуглецю та інших кислотних газів, є моно-, ді-, триетаноламіни (МЕА, ДЕА, ТЕА). Найбільше промислове застосування отримав моноетаноламін, що зумовлено його порівняно низькою вартістю, високою поглинальною здатністю, стабільністю, легкістю регенерації. У вітчизняній промисловості виробництва синтетичного аміаку переважно застосовується очищення газів водним розчином моноетаноламіну.

Процес очищення газів розчинами ДЕА знаходить застосування у тих випадках, коли у вихідному газі є домішки, що вступають у незворотну реакцію з МЕА (наприклад, серооксид вуглецю або сірковуглець). Очищення розчинами ТЕА широкого поширення не набув через низьку поглинальну ємність.

Етаноламіни застосовуються у вигляді водних розчинів концентрацією 15 – 30 %. Поглинання CO_2 водним розчином МЕА протікає за такими реакціями:





де: $R - [HOCH_2CH_2 -]$.

Рівняння (1.7) і (1.5) являють собою спрощену сумарну схему поглинання CO_2 етаноламінами, кінцевими продуктами взаємодії яких є карбонати та гідрокарбонати етаноламонію.

Якщо у газі присутній H_2S , відбувається поглинання та очищення газу від H_2S :

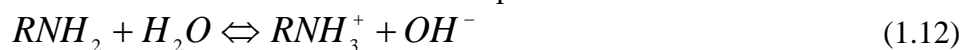


з утворенням сульфиду та бісульфиду етаноламонію.

При невеликих ступенях карбонізації ($\alpha < 0,5$ моль CO_2 на моль МЕА) діоксид вуглецю реагує з МЕА головним чином з утворенням заміщеною карбамінової кислоти:



У водному розчині МЕА миттєво встановлюється рівновага:



У результаті утворюється карбонат моноетаноламонія.



Сумарну реакцію взаємодії CO_2 з МЕА за карбонатним механізмом можна записати у вигляді:



де γ – ступінь дисоціації карбамінової кислоти.

При повній дисоціації карбамінової кислоти $1 + \gamma = 2$. Оскільки карбамінова кислота дисоціює практично повністю, то за $\alpha < 0,5$, на 1 моль CO_2 витрачається 2 моль МЕА. Отже, загальний стехіометричний коефіцієнт “n” дорівнює двом.

Концентрація активного (вільного) аміаку C_B може бути розрахована за формулою:

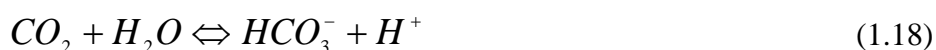
$$C_B = C_{MEA} \cdot (1 - n \cdot \alpha) \quad (1.15)$$

де C_{MEA} – концентрація МЕА у розчині, (моль/дм³).

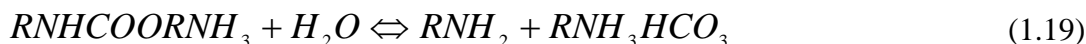
Діоксид вуглецю вступає також у реакцію з іонами OH^- :



За $pH \approx 8 \div 9$ суттєву роль відіграє реакція:



Карбамати етаноламінів нестійкі, причому найбільш швидке та повне розкладання досягається у кислому та сильнолужному розчині. У слаболужному розчині розкладання проходить з утворенням гідрокарбонату моноетаноламонія порівняно повільно:



Наведені вище реакції характеризуються наступними константами рівноваги:

$$\text{реакція (1.12)} \quad K_1 = \frac{[RNH_3^+] \cdot [OH^-]}{[RNH_2]} \quad (1.20)$$

$$\text{реакція (1.14)} \quad K_2 = \frac{[RNH_3^+] \cdot [RNHCOO^-]}{[CO_2] \cdot [RNH_2]} \quad (1.21)$$

$$\text{реакція (1.18)} \quad K_3 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (1.22)$$

$$\text{реакція (1.19)} \quad K_4 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [RNH_2]}{[RNHCOO^-]} \quad (1.23)$$

Залежність константи швидкості взаємодії CO₂ з MEA від температури має вигляд:

$$\lg K = 11,070 - \frac{2140}{T} \quad (1.24)$$

За атмосферним тиском ступінь карбонізації насиченого розчину у промислових умовах на виході з абсорбера не перевищує 0,5 моль/моль. За $\alpha > 0,5$ поглинання CO₂ відбувається головним чином у відповідності з реакціями (1.16), (1.18). Швидкості цих реакцій малі та вони лімітують швидкість поглинання CO₂, тому швидкість абсорбції за $\alpha > 0,5$ помітно менша ніж за $\alpha < 0,5$.

У промислових умовах при поглинанні CO₂ з конвертованого газу розчином MEA (2,5 – 3,3 моль/дм³) під тиском 2,45 – 2,94 МПа можна досягти ступеню карбонізації $\alpha = 0,65 - 0,7$ моль/моль.

1.2.2. Кінетика абсорбції CO₂ розчином MEA

Поглинання CO₂ водними розчинами етаноламінів є типовим випадком абсорбції, ускладненою хімічною реакцією в рідкій фазі. Аналіз поглинання CO₂ розчинами етаноламінів може бути проведений шляхом спільного розглядання рівняння дифузії (масовіддачі) (1.21) та хімічної кінетики у рідкій фазі.

$$\frac{\partial[A]}{\partial\tau} = D_A \frac{\partial^2[A]}{\partial y^2} - r_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot [A] \cdot [B] \quad (1.25)$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial\tau} = D_B \frac{\partial^2[B]}{\partial y^2} - n \cdot r_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot [A] \cdot [B] \quad (1.26)$$

де:

[A] та [B] - концентрації у розчині відповідно вільного CO₂ та аміну, кмоль/м³;

D_A та D_B – коефіцієнти молекулярної дифузії у розчині відповідного CO₂ та аміну, м²/с;

n – стехіометричний коефіцієнт;
 y – відстань по нормалі від границі розподілу фаз, м;
 τ – час, с;
 $r_{RNH_2 \cdot CO_2}$ – константа швидкості реакції.

Рівняння масовіддачі:

$$wA = \beta \cdot F \cdot \Delta \quad (1.27)$$

де:

wA – кількість речовини, що переноситься в одиницю часу, кмоль/с;
 F – поверхня дотику фаз, м²
 β – коефіцієнт масовіддачі, кмоль/(м²·с·ед. руш. сили);
 Δ – рухома сила (різниця концентрацій), кмоль/м³.

В залежності від умов проходження процесу абсорбції, рівняння має розв'язки:

а) концентрація CO₂ у розчині на границі розподілу фаз значно вище концентрації CO₂ в основній масі розчину, тобто Ар₂. >> Ар:

$$\beta'_p = \beta_p \cdot \chi \quad (1.28)$$

де:

β'_p – коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі за наявності хімічної реакції;
 χ – коефіцієнт прискорення абсорбції за наявності хімічної реакції; є функція двох компонентів: стехіометричного M и кінетичного R .

Швидкість абсорбції CO₂ визначається у кмоль/м²·с рівнянням:

$$N = \beta'_p \cdot \left(A_{poo.} - \frac{A_p}{chR \sqrt{1 - \frac{x-1}{M}}} \right) \quad (1.29)$$

З рівняння випливає, що хімічна реакція впливає як на коефіцієнт масовіддачі, так і на рухому силу процесу.

б) за $R > 5$ м швидкість абсорбції визначається гідродинамічними умовами: процес проходить у дифузійній області:

$$\beta'_p = \beta_p \cdot (1 + M) \quad (1.30)$$

$$N = k_r \cdot \left(P_{CO_2} + \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{\beta_p}{n} \cdot m_s \right) \quad (1.31)$$

де:

β_p – коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі, м/с;
 k_r – коефіцієнт масопередачі;
 P_{CO_2} – парціальний тиск CO₂ в газовій фазі;

m_s – константа фазової рівноваги фізичної абсорбції з урахуванням іонної сили розчину; м^3 розчину/ м^3 газу.

в) за $M > 5R$ величина χ не залежить від M та $\chi = R$. Тоді процес проходить у кінетичній області:

$$\beta'_p = \sqrt{D_A \cdot r_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot B_p} \quad (1.32)$$

$$\beta'_p = \sqrt{D_A \cdot r_{RNH_2 \cdot CO_2} \cdot B_p \cdot A_{роз.}} \quad (1.33)$$

г) між кінетичною та дифузійною областями знаходиться перехідна область, де гідродинамічні умови впливають на швидкість абсорбції у меншій мірі між у дифузійній області:

$$\beta'_p = \beta_p \cdot \frac{2 \cdot (M + 1)}{1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{M}{R} \right)^2}} \quad (1.34)$$

Для розрахунку процесу абсорбції CO_2 етаноламінами за $\alpha < 0,5$ практично можна користуватись математичними апаратами будь-якої моделі.

За $\alpha > 0,5$ абсорбція CO_2 розглядається як абсорбція, ускладнена порівняно повільною хімічною реакцією, що протікає в основній масі розчину:

$$N = \beta_p \cdot (A_{роз.} - A_p) \quad (1.35)$$

1.2.3. Фактори, які впливають на розчинність CO_2 в моноетаноламіні

Швидкість рідини. Швидкість рідини впливає на коефіцієнт масовіддачі β_p , причому максимально у дифузійній області; при переході у кінетичну область вплив швидкості рідини зменшується.

Щільність зрощення. Коефіцієнт масопередачі зростає зі збільшенням щільності зрощення від 1 до 8 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год.}$; зі збільшенням щільності зрощення помітно зменшується вплив швидкості рідини.

Швидкість газу. Вплив швидкості газу дається знаки лише при помітному збільшенні опору процесу масопередачі у газовій фазі. Показано, що збільшення швидкості газу в колоні насадки в 6 разів не впливає на швидкість поглинання CO_2 водним розчином МЕА при атмосферному тиску.

Парціальний тиск CO_2 у відповідності до рівняння (1.31) тиск діоксиду вуглецю P_{CO_2} впливає на швидкість процесу тільки в дифузійній області. У перехідній області вплив P_{CO_2} поступово зменшується та зводиться до нуля в кінетичній області.

Загальний тиск P . Змінення загального тиску впливає на розчинність CO_2 . Зі збільшенням тиску зростає рушійна сила процесу.

Концентрація вільного аміну. Зі зростанням концентрації вільного аміну B_p швидкість абсорбції CO_2 зростає (1.31), (1.33). Це спостерігається у інтервалі концентрацій від 0,5 до 5 моль/ дм^3 . За подальшим збільшенням B_p коефіцієнт масопередачі зменшується, що обумовлено зростанням в'язкості розчину МЕА.

Ступінь концентрації. Зі зростанням ступеню карбонізації швидкості абсорбції зменшується, що пов'язано зі зниженням B_p іонної сили розчину.

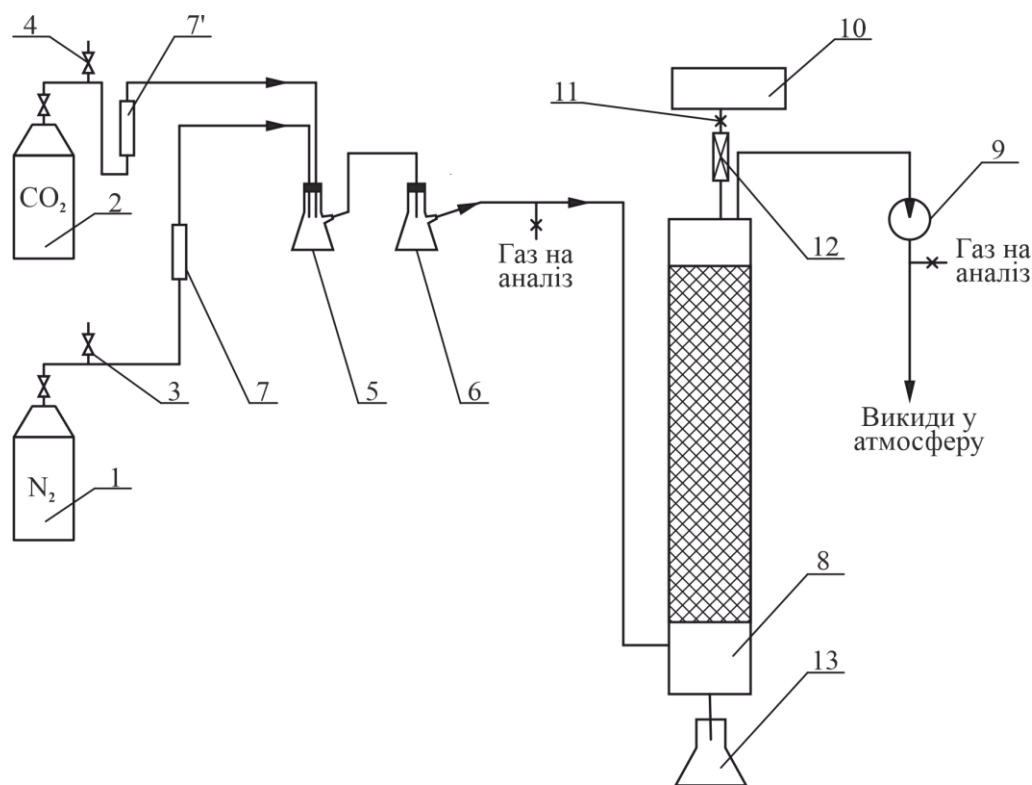
Температура. Константа швидкості помітно змінюється з температурою, тому у кінетичній області швидкості абсорбції зі збільшенням температури збільшується. Це характерно для інтервалу робочих температур МЕА очищення 25 – 55 °С. З подальшим зростанням температури константу швидкості визначає фактор зниження розчинності CO₂ у розчині, швидкість розчинення зменшується.

1.3. Експериментальна частина

1.3.1. Порядок проведення роботи

Адсорбція CO₂ розчином МЕА проводять на установці (Рис. 1.1). Азот та діоксид вуглецю подаються на установку з балонів 1, 2. Відбір газів здійснюється за допомогою редуктора. Для більш тонкого регулювання витрати газу та щоб запобігти розриву склянок користуються регулюючими затискачами 3, 4. Змішення газових потоків відбувається в змішувачах 5, 6. Далі газова суміш потрапляє в абсорбер 8. Абсорбер уявляє собою циліндричну скляну трубку з насадкою з кілець Рашига. Проїшовши абсорбер, газ через краплевідділювач 9 викидається у повітря. Розчин МЕА подається в абсорбер з напорної склянки 10, через регулюючий кран 11 і капіляр 12. Після абсорбції розчин МЕА збирається у збірнику 13.

- Зібрати установку за схемою (Рис. 1.1).
- Відкрити затискачі 3, 4.
- Повільно обертаючи регулювальний гвинт редуктора за годинниковою стрілкою, встановити потрібний тиск за манометром низького тиску.
- Прикриваючи затискачі 3, 4 регулюють витрати газу за лабораторними реометрами 7, 7'.
- Відкривши кран 11, подати розчин МЕА у абсорбер.
- Вести контроль технологічних параметрів процесу та відбір проб для аналізу.
- Після закінчення дослідження перекрити подачу газу на установку, розчин МЕА зібрати в збірник 13, абсорбер промити водою.



1 – балон N₂; 2 – балон CO₂; 3,4 – затискачі; 5,6 – змішувачі; 7, 7' – реометри; 8 – абсорбер; 9 – краплевідділювач; 10 – напірна склянка; 11 – регулювальний кран; 12 – капіляр; 13 – збірник.

Рисунок 1.1 – Схема лабораторної установки абсорбції CO₂ розчином MEA

1.3.2. Методи контролю

1. Масову частку MEA у розчині, що подається на абсорбцію, визначають за методичною інструкцією №1.
2. Концентрацію CO₂ у розчині MEA визначають за методичною інструкцією №2.
3. Концентрацію карбон (IV) оксиду у суміші контролюють оптико- акустичним газоаналізатором ГОА4-11 (або на хроматографі).

Принцип вимірювання газоаналізатором засновано на виборчому поглинанні аналізованим компонентом інфрачервоного випромінювання в діапазоні довжин хвиль від 2 до 5 мкм. Потік інфрачервоного випромінювання поперемінно проходить відповідно через робочу кювету та кювету порівняння. При потраплянні в оптико-акустичний приймач двох потоків випромінювання різної інтенсивності в приймальній камері виникає пульсація тиску. Ця пульсація передається гнучкій мембрані, далі перетворюється в електричний сигнал. Сигнал посилюється, випрямляється синхронним детектором та подається на вторинний прилад КСП-2. Межа допустимої основної приведенної похибки $\sigma = \pm 4,0\%$.

1.3.3. Методи розрахунку

1. Кількість компоненту, що передається при абсорбції з однієї фази в іншу, розраховують за рівнянням матеріального балансу:

$$W_{CO_2} = Q_1 \cdot y_1 - Q_2 \cdot y_2 = G_1 \cdot x_1 - G_2 \cdot x_2 \quad (1.36)$$

2. Ступінь карбонізації MEA:

$$\alpha = \frac{\text{моль } CO_2}{\text{моль } MEA}. \quad (1.37)$$

3. Швидкість абсорбції:

$$N = \frac{W_{CO_2}}{F}; \quad (1.38)$$

$$F = H_H \cdot S \cdot \sigma \cdot \nu; \quad (1.39)$$

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4}. \quad (1.40)$$

Умовні позначення, що приймаються у розрахунку:

- $G_1 \approx G_2$ – витрата MEA до и після абсорберу, $\text{дм}^3/\text{с}$;
- Q_1 – витрата газової суміші (вхід до абсорберу), $\text{дм}^3/\text{с}$;
- Q_2 – витрата газової суміші (вихід з абсорберу), $\text{дм}^3/\text{с}$;
- y_1 – концентрація CO_2 в газі (вхід до абсорберу), $\text{дм}^3/\text{с}$;
- y_2 – концентрація CO_2 в газі (вихід з абсорберу), $\text{дм}^3/\text{с}$;
- x_1 – концентрація CO_2 в MEA (вихід), $\text{г}/\text{дм}^3$;
- x_2 – концентрація CO_2 в MEA (вхід), $\text{г}/\text{дм}^3$;
- N – швидкість абсорбції, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, $\text{кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;
- F – поверхня контакту фаз, м^2 ;
- H_H – висота шару насадки, м ;
- S – площа поперечного перерізу абсорбера, м^2 ;
- D – діаметр абсорбера, м ;
- σ – питома поверхня сухої насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$;
- ν – коефіцієнт змоченості насадки.

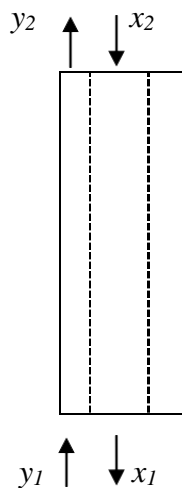


Рисунок 1.2 – Схема технологічних потоків в абсорбері

1.3.4. Розрахункові завдання

1. В ході роботи проводять досліди, в кожному з яких змінюють наступні умови процесів за завданням викладача:
 - швидкість подачі розчину MEA на зрошення;

- щільність зрощення;
 - швидкість газу на абсорбцію;
 - парціальний тиск CO_2 ;
 - концентрацію МЕА в розчині;
 - температуру.
- Проводять технологічний та аналітичний контроль газу та розчину МЕА (не менше 5 вимірів для кожного дослідження) у відповідності з таблицею 1.3.
2. Розраховують W_{CO_2} , α , N за формулами, що приведені вище. Розрахункові показники заносять у таблицю 1.4 с. 32).
3. Будують графічні залежності α , N від змінюваних умов процесу: щільності зрощення, температури, парціального тиску CO_2 і ін.
4. Роблять висновки за областю протікання процесу абсорбції та впливом різних факторів на α та N .

1.4. Контрольні питання

1. Охарактеризуйте методи очищення технологічного газу від CO_2 у виробництві амоніаку.
2. Дайте основні хімічні реакції, які виникають під час поглинання етаноламінів.
3. Схема взаємодії CO_2 від МЕА згідно з карбонатною механізмом.
4. Проаналізуйте рівняння поглинання етаноламінів CO_2 .
5. Напишіть рівняння кінетики процесу поглинання CO_2 залежно від поля процесу.
6. Способи посилення процесу очищення газу від етаноламінів CO_2 .

Лабораторна робота № 2. Практичне визначення оптимальної концентрації розчину МЕА для очищення технологічного газу від CO₂

Методика призначена для вимірювання масової частки МЕА в розчинах. Діапазон вимірювання масової частки від 1 до 20 %. Тривалість аналізу 20 хв.

2.1. Метод вимірювання

Метод вимірювання – титрометричний, заснований на нейтралізації МЕА, що є слабкою органічною основою, титрованим розчином H₂SO₄ (НС1) в присутності змішаного індикатора або метилового червоного.



2.2. Засоби вимірювання, допоміжні пристрої та реактиви

- Бюретка 3-2-25-0,1, допускається відхилення $\pm 0,1 \text{ см}^3$.
- Піпетки:
 - 1-2-1, допускається відхилення $\pm 0,01 \text{ см}^3$;
 - 1-2-2, допускається відхилення $\pm 0,01 \text{ см}^3$;
 - 6-2-5, допускається відхилення $\pm 0,05 \text{ см}^3$.
- Циліндр 3-100, допускається відхилення $1,00 \text{ см}^3$.
- Ареометри:
 - АОН-1 1000-1060, допускається похибка $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$;
 - АОН-1 1060-1120, допускається похибка $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$.
- Термометр 2-Б 2, допускається похибка $\pm 1^\circ\text{C}$.
- Секундомір СОПр-36-1-100 або секундомір іншого типу.
- Циліндр-1 39/265.
- Колба Кн-2-250-34ГхС.
- Крапельниця 3-7/11хС.
- Електроплитка.
- Кислота сірчана, х. ч., розчин з молярною концентрацією $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.
- Метиленовий блакитний.
- Метиловий червоний.
- Спирт етиловий ректифікований технічний, вищий ґатунок.
- Вода дистильована.

Вимоги безпеки

Всі операції за проведенням аналізу виконують у повній відповідності з основними правилами безпеки роботи в хімічній лабораторії.

Водні розчини МЕА мають лужні властивості (рН = 9 – 10). При потраплянні на шкіру вони можуть викликати екзему. Уражені ділянки шкіри слід ретельно промити водою.

Засоби індивідуального захисту - халат, прогумовані рукавички.

2.3. Підготовка до виконання вимірювань

1. Приготування змішаного індикатора

Змішаний індикатор готують на основі метилового блакитного та метилового червоного.

2. Відбір проб

Пробу МЕА відбирають в чисту суху склянку з притертою пробкою, попередньо ополоснув її аналізованим розчином, та щільно закривають пробкою. Розчин охолоджують до температури навколишнього повітря.

2.4. Виконання вимірювань

В конічну колбу місткістю 250 см³ наливають 100 см³ дистильованої води піпеткою, попередньо ополоснув її аналізованим розчином, вносять від 1 до 5 см³ розчину МЕА (в залежності від його концентрації), додають 2 – 3 краплі змішаного індикатора або метилового червоного та титрують розчином H₂SO₄ з молярною концентрацією C(1/2 H₂SO₄) = 0,1 моль/дм³ до переходу зафарбовування від зеленого до фіолетово-червоного. Потім розчин нагрівають до кипіння та кип'ять протягом 1 хв. Якщо розчин приймає початкову зафарбовування, його охолоджують й повторно титрують.

2.5. Оброблення результатів експерименту

Масову концентрацію МЕА в розчині (C₁, г/дм³) обчислюють за формулою:

$$C_1 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0061 \cdot 1000}{V} \quad (2.2)$$

Масову частку МЕА в розчині (C₂, %) обчислюють за формулою:

$$C_1 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,0061 \cdot 1000}{V \cdot \rho} \quad (2.3)$$

де:

V₁ – об'єм розчину H₂SO₄ з молярною концентрацією, см³.

C(1/2 H₂SO₄) = 0,1 моль/дм³, витрачений на титрування проби, см³

K – поправочний коефіцієнт до молярної концентрації розчину H₂SO₄;

0,0061 – масова концентрація розчину H₂SO₄ за МЕА (г/см³), C(1/2 H₂SO₄) = 0,1 моль/дм³;

V – об'єм проби, см³;

ρ – густина розчину МЕА за температурою навколишнього повітря, г/см³.

2.6. Контроль точності вимірів

Перевірку правильності виконання всіх процедур методики здійснюють по оперативному контролю розбіжності, що допускається, між паралельними спостереженнями. За результат вимірювання приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних спостережень, абсолютне значення розбіжності між якими не перевищує значення розбіжності, що допускається, рівного 0,6 % для масової частки 5,7 %.

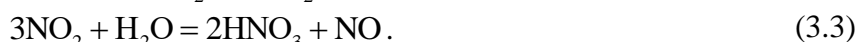
II. Виробництво нітратної кислоти

Лабораторна робота № 3. Каталітичне окиснення аміаку

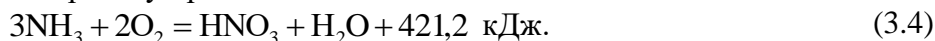
Нітратну кислоту використовують для виробництва нітратів та добрив, для одержання вибухових речовин, барвників і таке інше. На цей час єдиним масштабним промисловим способом одержання нітратної кислоти є каталітичне окиснення аміаку киснем повітря з наступним поглинанням одержаних нітроген оксидів водою. У виробництві розбавленої нітратної кислоти перша стадія – окиснення аміаку в нітроген(II) оксид – у загальному вигляді описується реакцією [1...3]:



Друга стадія – окиснення NO у вищі оксиди і перероблення їх в нітратну кислоту:

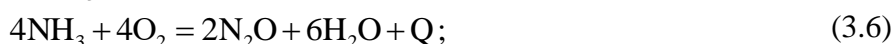
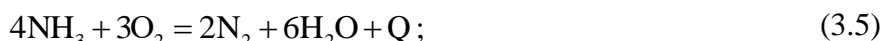
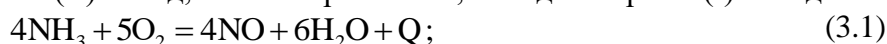


Сумарне рівняння процесу представляється в такий спосіб:



3.1 Короткі відомості про процес

В процесі проведення контактного окиснення аміаку в залежності від каталізатора й умов перебігу одержують нітроген(II) оксид, елементарний азот, а іноді і нітроген(I) оксид:



Усі основні реакції можуть відбуватися практично до кінця.

Склад кінцевих продуктів буде визначатися насамперед виборчою спроможністю каталізатору. Окиснення аміаку без каталізатора призводить до утворення тільки елементарного азоту. За участю каталізатора, крім азоту, можна одержати нітроген(II) оксид або нітроген(I) оксид або обидва оксиди. В процесі окиснення аміаку на мангановому каталізаторі за температур до 250 °C утворюється тільки елементарний азот і нітроген(I) оксид, при цьому до 70 % аміаку, що окиснюється, перетворюється в нітроген(I) оксид, а 30 % – в елементарний азот. Підвищення температури призводить до утворення нітроген(II) оксиду і зменшенню кількості нітроген(I) оксиду і елементарного азоту.

Це з'ясовується місцем, яке посідає оксид у ряді термодинамічної стійкості (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Термодинамічна стійкість нітроген оксидів

Температура, К	Ряд термодинамічної стійкості нітроген оксидів
273	$\text{N}_2\text{O}_4 > \text{N}_2\text{O} > \text{N}_2\text{O}_5 > \text{NO}_2 > \text{N}_2\text{O}_3 > \text{NO}$
1170	$\text{NO} > \text{N}_2\text{O} > \text{NO}_2 > \text{N}_2\text{O}_3 > \text{N}_2\text{O}_4 > \text{N}_2\text{O}_5$

Самим коротким шляхом нітратну кислоту можна одержати з NO₂ (або з його полімеру N₂O₄) за реакцією (3.3). Нітроген(IV) оксид легко утворюється за рівнянням (3.2) з нітроген(II) оксиду без каталізатора в процесі охолодження газової суміші. З таких оксидів, як N₂O і N₂O₃ теж можна одержати якусь кількість кислоти, однак цей процес багатоступеневий, тому що з них утворюється нестійка нітрітна кислота (HNO₂), яка за певних умов розкладається на HNO₃ та нітроген(II) оксид NO.

Отже, реакція (3.6) не наносить шкоди процесу, але й не поліпшує його. Рівняння (3.5) – це чисті втрати виробництва, бо марно витрачається дорога сировина, знижується

продуктивність установок, збільшується витрата енергії і, як наслідок, підвищується собівартість продукції.

У промисловості прагнуть вести процес окиснення аміаку так, щоб якомога більше перетворити його в нітроген(II) оксид NO, тобто за реакцією (3.1).

Як слідкує з ряду термодинамічної стійкості оксидів, цей процес повинен бути високотемпературним. Тому його проводять за температур 800...900 °С на дорогому платиновому каталізаторі, бо він є найбільш активним та жаростійким. Платину використовують у вигляді сіток з тонких ниток (діаметр до 0,09 мм), які дають розвинуту поверхню контакту. Для збільшення міцності і активності платинового каталізатора до нього додають деяку кількість родію (до 10 %) або 3 % родію та 4 % паладію.

Окиснення аміаку підкоряється всім закономірностям гетерогенних каталітичних процесів. Відповідно до закону діючих мас підвищення концентрації реагентів сприяє реакції (3.1). Одного з компонентів повинно бути з надлишком від стехіометрії. Зазвичай це буває самий дешевий з реагентів, тобто у даному випадку кисень. Але його кількість у повітрі обмежена (21 %), крім того, суміш стає вибухонебезпечною, коли концентрація аміаку в ній перевищує 12...13 %. Отже, в промисловості вміст NH₃ в суміші становить 9...12 %.

За принципом Ле-Шательє тиск негативно впливає на процес, бо він відбувається зі збільшенням об'єму продуктів (3.1), зниження температури – позитивно, завдяки екзотермічності реакції. Однак з підвищенням температури процес значно прискорюється, унаслідок чого вихід продукту (NO) у певних межах зростає.

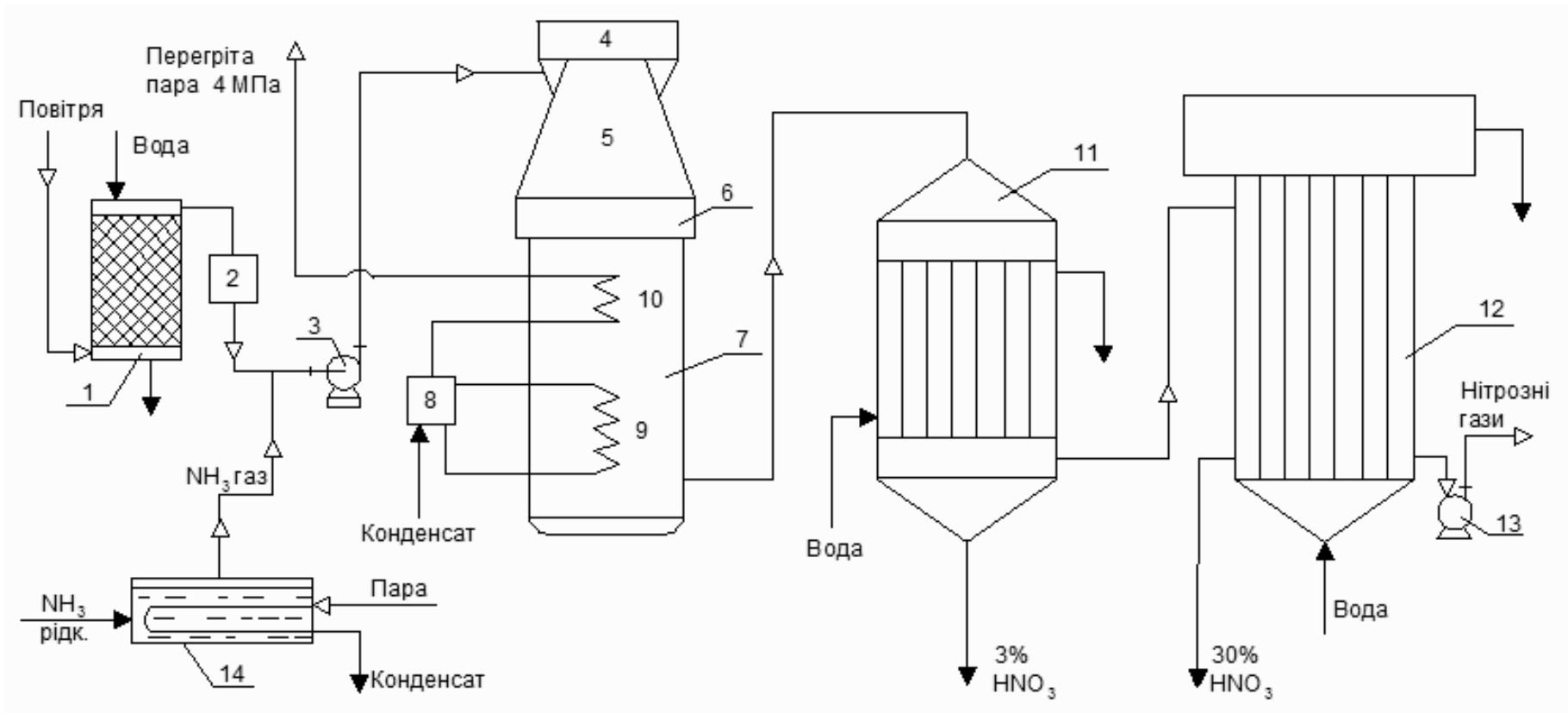
Швидкість реакції окиснення аміаку надзвичайно велика, це одна з найшвидших газових каталітичних реакцій. Оптимальний час контактування на платиновому каталізаторі 10⁻⁶ с. Вихід нітроген(II) оксиду в процесі контактного окиснення аміаку на платині за 700...850 °С і атмосферного тиску може досягати 97...98 %, за 880...930 °С і тиску 0,8 МПа – (96...97 %). Основною характеристикою процесу є ступінь контактування (або ступінь перетворення NH₃), яка є відношення кількості аміаку, який окиснився, до кількості аміаку, що пройшов через каталізатор.

На рис. 3.1 наведено схему контактного відділення виробництва розбавленої нітратної кислоти за атмосферного тиску [3].

Для очищення повітря від пилу та домішок інших газів його промивають в скрубєрі 1 водою, а потім фільтрують крізь тканинні фільтри 2. В апараті 12 рідкий аміак випарюванням перетворюють у газоподібний, якого подають у систему на змішання з повітрям у необхідному співвідношенні. Аміачно-повітряну суміш вентилятором 3 направляють крізь поролітовий або картонний фільтр 4 в контактний апарат 5, що змонтований сумісно з котлом-утилізатором 7. Реакційна зона установки знаходиться на пакеті платинових сіток 6 (три сітки або більше – залежить від тиску), де температура досягає 800...850 °С.

В котлі вода проходить змішувачем 9, перетворюється в процесі нагрівання в пароводяну емульсію, що розділяється в сепараторі 8 на пару та рідину. Пара направляється в гарячу зону установки на перегрівання у змішувачу 10, а рідина поповнюється живильною водою крізь паровий збірник 8 і йде на циркуляцію в котел-утилізатор. Одержується енергетична пара з температурою 450 °С та тиском 4 МПа.

Нітрозні гази після котла-утилізатора мають температуру біля 150 °С і направляються на наступне охолодження перед абсорбцією у швидкісні холодильники 11 і 12. В газах за реакціями (3.1), (3.5), (3.6) утворюється досить велика кількість води, що перебуває за високих температур у пароподібному стані, а під час охолодження починає конденсуватись. При цьому зі зниженням температури газу збільшується кількість в ньому NO₂, що за наявності водяного конденсату веде до утворення слабкої нітратної кислоти. Так, в холодильнику 11 виділяється конденсат зі вмістом 2...3 % нітратної кислоти, а в апараті 12 – вже з концентрацією 25...30 %.



1 – промивний скрублер; 2 – фільтр тканинний; 3, 13 – вентилятори; 4 – фільтр картонний; 5 – контактний апарат; 6 – контактні сітки та неплатиновий каталізатор; 7 – котел-утилізатор; 8 – парозбірник котла-утилізатора; 9 – водогрійні трубки котла-утилізатора; 10 – пароперегрівач; 11, 12 – швидкісні водяні холодильники.

Рис 3.1 – Схема каталітичного окиснення амоніаку за атмосферного тиску у виробництві розбавленої нітратної кислоти

Щоб уникнути цього, теплообмінники охолоджують досить великою кількістю води, а газ пропускають якомога швидко. Після охолодження газу вентилятором 13 направляють на абсорбцію. Утворену слабку нітратну кислоту теж подають в абсорбційну систему.

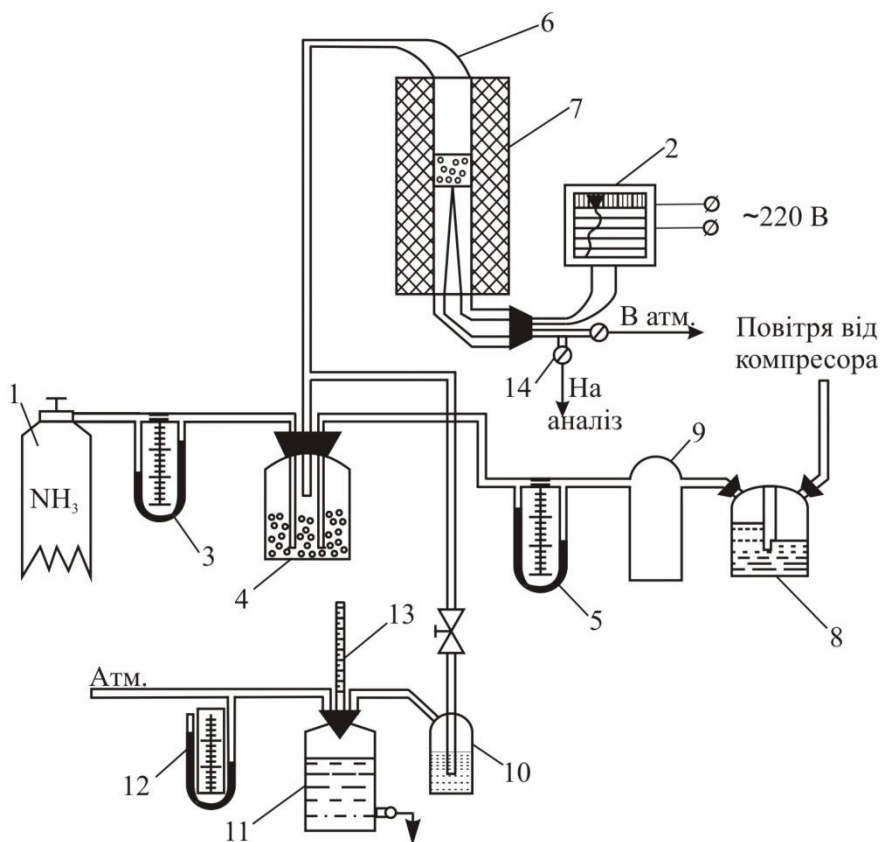
3.2. Експериментальна частина

Мета роботи – дослідження процесу каталітичного окиснення амоніаку. Параметром оптимізації слід вважати **ступінь контактування η , %**.

Установка дає змогу змінювати за завданням викладача умови проведення роботи у межах:

- температура процесу (600...900 °С);
- об'ємна швидкість газової суміші (1,0...2,0 л / хв.);
- концентрація газової суміші (5...9 % NH_3).

Лабораторна установка, яку наведено на рис. 3.2, складається з печі 7, в яку поміщена реакційна трубка 6, балона 1 для подачі аміаку у змішувач 4. Реометри 3 і 5 призначені для вимірювання витрати аміаку і повітря, подаваних у змішувач. Піч обігрівается електричним струмом від мережі. Температура в печі регулюється потенціометром 2 з термопарою. До робочого кінця термопару припаяна невеличка платинова сітка з діаметром трошки меншим, ніж внутрішній отвір кварцової трубки.



1 – балон з аміаком; 2 – регулятор температури; 3, 5 – реометр; 4 – змішувач; 6 – кварцова трубка (реактор); 7 – піч; 8 – поглинальна склянка Тищенко; 9 – ресивер; 10 – поглинальний дресель; 11 – аспіратор; 12 – манометр; 13 – ртутний термометр; 14 – кран відбору проби до евакуйованої колби.

Рис 3.2 – Схема лабораторної установки каталітичного окиснення аміаку

Для очищення повітря від вологи і домішок на лінії від компресора встановлена склянка Тищенко 8 з концентрованою сульфатною кислотою та порожня посудина 9 (ресивер), яка дає змогу уникнути пульсації потоку і виносу бризок кислоти в лінію.

Відбір на аналіз газової суміші, що йде до реактора, здійснюється за допомогою аспілятора 11, в якому встановлено ртутний термометр 13 та скляний манометр 12 для спостереження за розрідженням у аспіраторі.

Проба газу протягується через поглинальну склянку дрекселя 10, в яку заливають 10 см³ (мл) 0,1 н розчину сульфатної кислоти, 50...70 см³ дистильованої води і 2...3 краплі індикатору – метилроту. Коли через склянку проходить газова суміш, то з неї поглинається аміак за реакцією:



Забарвлення розчину змінюється, коли H_2SO_4 витрачено повністю. Дослід припиняють та вимірюють циліндром об'єм води, що витекла з аспілятора за час пропускання газової суміші через дрексель. Загальна кількість газу (V), що надійшов на аналіз, складається з об'єму NH_3 (V_{NH_3}) за реакцією (3.7) та об'єму газу, який поступив в аспіратор, або об'єму рідини, що витекла (V_p), тобто:

$$V = V_{\text{NH}_3} + V_p. \quad (3.8)$$

Дія аспіраторів заснована на герметичності системи. У разі відкритого зливного крану запірні рідина (дистильована вода) спочатку витікає з аспілятора, а потім зливання припиняється, завдяки утворенню в ньому розрідження. Якщо подати в систему газову суміш, вода знов почне витікати. Об'єм рідини, що витекла з аспілятора (V_p), відповідає об'єму газу, що надійшов, тобто пройшов через поглинальну склянку (дрексель). Швидкість витікання води регулюють зливними краниками так, щоб у аспіраторі підтримувалось невелике розрідження.

Аналіз газу після реактора здійснюють методом евакуйованих колб. Для цього колбу певного об'єму з'єднують з вихідною лінією через запірний краник 14. Створивши попередньо за допомогою вакуумного насоса розрідження 53,3 кПа (400 мм рт. ст.), відбирають у колбу газ, а потім через воронку вводять в неї 50 см³ розчину гідроген пероксиду з концентрацією 3 %. Колбу від'єднують від лінії після реактора, старанно струшують, після чого рідину з колби титрують 0,1 н розчином лугу в присутності індикатора фенолфталеїну.

Послідовність виконання роботи. Для проведення дослідів вмикають електричне обігрівання печі і встановлюють на автоматичному регуляторі необхідну температуру. Потім виконують допоміжні роботи.

Розраховують перепади тиску, які треба встановити на реометрах. Наприклад, якщо в суміші 5 % NH_3 , а її об'ємна швидкість 1 л/хв., то витрата аміаку становить 0,05 л/хв., а повітря – 0,95 л/хв. Потім за відповідними калібрувальними кривими знаходять перепад тиску, який треба встановити на реометрах для розрахованої витрати компонентів суміші.

Заливають необхідну кількість розчину H_2SO_4 у поглинальну склянку та перевіряють герметичність аспілятора. Після досягнення в печі заданої температури починають дослід. Відкривають всі регулюючі та запірні крани на лінії подання повітря від компресора через змішувач та реактор на вихід в атмосферу. Вмикають компресор і реометром 5 встановлюють необхідну витрату повітря, з'єднують евакуйовану колбу з лінією газу після реактора (краник 14 закритий).

Потім відкривають крани на лінії подання NH_3 до змішувача від балона. **Увага!** Цю операцію треба виконувати в присутності інженера навчального процесу. Після встановлення витрати аміаку через 5...10 хвилин водночас відкривають крани, що подають газ на аналіз в евакуйовану колбу та в аспіратор 11. Одразу після змінювання забарвлення розчину в дрекселі дослід закінчують.

Виключення установки здійснюється після проведення всіх дослідів за завданням. Послідовність операції при цьому зворотна, тобто спочатку закривають балон з NH_3 . Компресор вимикають лише через 20...30 хвилин продування реактора, після чого перекривають всі крани на газових і повітряних лініях.

3.3. Оброблення результатів експерименту

Розрахунок об'ємної частки аміаку в аміачно-повітряній суміші (на вході в реактор) проводиться за формулами [8]:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_0 + V_{\text{NH}_3}} \cdot 100, \%; \quad (3.9)$$

$$V_{\text{NH}_3} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 22,4, \text{ см}^3; \quad (3.10)$$

$$V_0 = \frac{V_p \cdot (P_6 - P - b) \cdot 273}{101,3 \cdot (273 + t)}, \text{ см}^3, \quad (3.11)$$

де $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – об'єм сульфатної кислоти, яку залили у дрексель, см^3 ;

V_0 – об'єм газу, що надійшов до аспіратора, см^3 (за нормальних умов);

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – нормальність сульфатної кислоти;

V_p – об'єм рідини, що витекла з аспіратора, см^3 ;

t – температура газу в аспіраторі, $^\circ\text{C}$;

P_6 – барометричний тиск, кПа;

P – розрідження в аспіраторі, кПа;

b – пружність водяної пари в аспіраторі, кПа.

За умов досліду $V_{\text{NH}_3} = 22,4 \text{ см}^3$.

Визначення об'ємної частки нітроген(II) оксиду в газі після контактування проводиться за методом евакуйованих колб.

Об'єм газу в колбі приводять до нормальних умов за формулою:

$$V_{\text{газ}}^{\text{н.у.}} = \frac{V_k \cdot (P_n - P_k - b) \cdot 273}{101,3 \cdot (273 + t)}, \quad (3.12)$$

де t – температура газу в колбі, $^\circ\text{C}$;

P_n, P_k – початкове і кінцеве розрідження в колбі, кПа;

V_k – об'єм колби, см^3 ;

Об'єм нітроген(II) оксиду визначають за формулою:

$$V_{\text{NO}}^{\text{н.у.}} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 22,4, \quad (3.13)$$

де V_{NaOH} – об'єм NaOH , який пішов на титрування, см^3 ;

N_{NaOH} – нормальність луку (NaOH).

Об'ємну частку нітроген(II) оксиду у відібраній пробі газу визначають за формулою:

$$C_{\text{NO}} = \frac{V_{\text{NO}}^{\text{н.у.}}}{V_{\text{газ}}^{\text{н.у.}}} \cdot 100, \% \quad (3.14)$$

Знаючи об'ємну частку NH_3 у газі на вході в контактний апарат (C_{NH_3}), а також об'ємну частку NO на виході з апарату, визначають ступінь контактування за формулою:

$$\eta = \frac{C_{\text{NO}}}{C_{\text{NH}_3}} \cdot 100, \% \quad (3.15)$$

3.4. Контрольні питання

1. Сформулюйте принцип Ле-Шательє та закон діючих мас.
 2. Як впливають на процес температура, тиск та концентрація реагентів?
 3. Які каталізатори використовують для окиснення аміаку?
 4. Від яких факторів залежить швидкість гетерогенних каталітичних реакцій?
 5. Пояснити принципову схему одержання слабкої нітратної кислоти за атмосферного тиску.
 6. Яких правил з техніки безпеки особливо необхідно дотримуватися в процесі виконання даної лабораторної роботи?
- Вимоги до звіту та основні положення техніки безпеки дивись у розділі "Загальні питання".

Лабораторна робота № 4. Вивчення фізико - хімічних основ селективного каталітичного очищення «хвоста» газів з оксидів азоту

4.1. Короткі відомості про процес

4.1.1. Методи очищення «хвоста» газів від оксидів азоту

Одним із найбільш поширених абсорбційних способів є лужне поглинання оксидів азоту. Як поглиначі використовуються розчини соди, вапняного молока, водна суспензія оксиду магнію. З метою уловлювання оксидів азоту з нітрозних газів іноді застосовують сульфатну кислоту або суміш сульфатної та нітратної кислот. При адсорбційних способах уловлювання нітроген оксидів найчастіше використовують силікагелі, активоване вугілля, торфолужні сорбенти, цеоліти.

Сорбційні методи мають суттєві недоліки: неповне очищення від нітроген оксидів, громіздкість, низька продуктивність, регенерація сорбентів, труднощі автоматизації процесу очищення.

Найбільш перспективними очищення «хвоста» газів від нітроген оксидів є каталітичні методи, позбавлені зазначених недоліків. При підборі відповідних каталізаторів для перетворення оксидів на цінні або інертні продукти можна використовувати реакції окислення, розкладання, відновлення.

Практичне значення набули методи, засновані на відновленні нітроген оксидів гідрогеном, нітрогенгідрогеновою (азотоводневою) сумішшю, карбон(II) оксидом, природним, нафтовим та коксовим газами, амоніаком, парами гасу, мазутом та ін.

При використанні зазначених методів можна досягти високих ступенів перетворення нітроген оксидів, що містяться у викидних газах. Каталітичний спосіб очищення газів від нітроген оксидів різними відновниками, крім амоніаку, протікає за умови зв'язування кисню, що є у газі. Відновлення нітроген оксидів амоніаком протікає селективно у присутності кисню, причому єдиними продуктами реакції є молекулярний нітроген та вода.

4.1.2. Термодинаміка реакцій відновлення нітроген оксидів

При відновленні нітроген(II) оксиду гідрогеном можливе перебіг реакцій утворення молекулярного нітрогену та амоніаку:



У таблиці 4.1 наведено значення логарифмів констант рівноваги зазначених реакцій за різних температур. Відновлення нітроген(II) оксиду гідрогеном до нітрогену та амоніаку термодинамічно рівноймовірно у звичайному для гетерогенного каталізу інтервалі

температур. Значення $\lg K_p$ для реакції (4.3) значно менше. Константи рівноваги відновлення нітроген(IV) оксиду гідрогеном вище за констант рівноваги реакцій (4.1) і (4.2). Однак у присутності надлишку кисню переважна реакція відновлення NO_2 до нітроген(II) оксиду.

Таблиця 4.1– Значення логарифмів констант рівноваги реакцій

Температура, К	Реакція				
	(4.1)	(4.2)	(4.3)	(4.4)	(4.5)
300	51,72	54,86	2,86	60,3	45,0
400	41,18	40,38	0,80	43,6	32,4
500	31,18	31,67	-0,49	33,8	25,0
600	24,49	25,67	-1,38	27,3	20,1
700	19,63	21,67	-2,04	22,7	16,6
800	15,99	18,53	-2,54	19,3	13,9
900	13,15	16,09	-2,94	–	–
1000	10,86	14,12	-3,26	–	–

З цього випливає, що для відновлення NO_x у присутності кисню необхідний надлишок гідрогену.

При відновленні нітроген оксидів карбон(II) оксидом найкращі реакції утворення молекулярного нітрогену. Термодинамічні розрахунки показують, що вони практично необоротні в широкому інтервалі температур.

Значення $\lg K_p$ для реакції:



наведено у таблиці 4.1.

Реакції взаємодії нітроген оксидів з карбон(II) оксидом характеризуються великим негативним ентальпійним ефектом. Адіабатичний розігрів газової суміші при перетворенні 1 % нітроген(II) оксиду реакції (4.4) становить 124 °С.

У «хвоста» газів поряд з NO_x міститься до 3 – 5 % кисню, який здатний окислювати карбон(II) оксид за реакцією:



Значення констант рівноваги для реакцій (4.4) і (4.5) приблизно одні й самі. Тому при одночасному перебігу цих реакцій у термодинамічному відношенні важко віддати перевагу будь-якій з них.

Через складність системи реакцій карбоногідроген (вуглеводень) – нітроген оксиди, термодинамічний їх розгляд надзвичайно складно. Ефективне очищення викидних газів від NO_x можливе за умови надлишку вуглеводню понад стехеометрично необхідного для зв'язування кисню. Вимога відновного середовища при очищенні призводить до інтенсивного виділення тепла та утворення значних кількостей CO та H_2 . У цьому процес

відновлення нітроген оксидів карбоногідрогенами частково подібний до відновлення NO_x гідрогеном і карбон(II) оксидом.

При відновленні нітроген оксидів амоніаком у «хвоста» газів, що містять кисень, можливе утворення продуктів повного та неповного відновлення. Для очищення газів найбільший інтерес становлять реакції:



та побічні:



У таблиці 4.2 наведено логарифми констант рівноваги зазначених реакцій за різних температур.

З розгляду констант рівноваги основних (4.6 та 4.7) (на прикладі нітроген оксиду) та побічних реакцій (4.8 та 4.9) видно, що перебіг реакцій відновлення нітроген оксидів амоніаком більш переважно, ніж реакцій взаємодії амоніаку з киснем Крім того, відновлення до нітрогену термодинамічно ймовірніше, ніж до нітроген(I) оксиду. Тому очищення «хвоста» газів від нітроген оксидів відновленням їх амоніаком термодинамічно вигідно відрізняється від інших методів відновлення.

Таблиця 4.2 – Значення логарифмів констант рівноваги реакцій

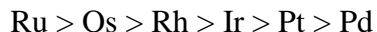
Температура, К	Реакція			
	(2.6)	(2.7)	(2.8)	(2.9)
300	227	188	317	145
400	171	128	274	103
500	138	104	181	78
600	-	88	159	61
700	-	77	137	49
800	-	69	120	41
900	-	62	107	34
1000	-	57	97	28

4.1.3. Відновлення гідрогеном

Термодинамічні розрахунки реакцій відновлення нітроген оксидів гідрогеном показали, що вони можуть розглядатися як незворотні при температурах, зазвичай застосовуваних в каталітичних процесах. Однак навіть за високих температур гомогенний перебіг цих реакцій у газовій фазі незначний.

Як каталізатори застосовувалися різні матеріали, які можна розділити на дві групи: що містять і не містять благородні (шляхетні) метали. З шляхетних металів використовувалися

платина, паладій, іридій, рутеній, осмій, які знаходилися у вигляді ниток, сіток або наносилися у невеликих кількостях на оксид алюмінію. Активність контактів зменшується в такому порядку:



До другої групи каталізаторів відносяться контакти, що містять нікель, залізо, кобальт, мідь, хром, молібден, ванадій, цинк, марганець, реній у вигляді металу або оксиду. Каталітична активність контактів, що належать до другої групи, визначається легкістю відновлення оксидів.

При вивченні взаємодії нітроген оксидів з гідрогеном на різних каталізаторах було встановлено, що воно протікає за двома напрямками: з утворенням нітрогену та амоніаку. Утворення амоніаку притаманно каталізаторам першої групи, а нітрогену – другої.

У присутності кисню реакції відновлення нітроген оксидів гідрогеном протікають неселективно – вони можливі лише після повного зв'язування кисню гідрогеном. Утворення амоніаку призводить до більших витрат гідрогену, додаткових ускладнень технологічної реалізації цього процесу.

Щодо механізму відновлення нітроген оксидів гідрогеном немає єдиної точки зору. При вивченні взаємодії NO з H₂ на платиновій нитці передбачається, що реакції утворення нітрогену та амоніаку мають загальну лімітуючу стадію взаємодії адсорбованої проміжної сполуки HNO з адсорбованим атомом гідрогену. Подальше утворення N₂ та NH₃ відбувається за паралельною схемою з дисоціативного адсорбованого нітрогену.

На оксидах Fe, Cr, Mn, V, Zn, Mo встановлено як проміжну сполуку утворення нітроген(I) оксиду.

4.1.4. Відновлення карбоногідрогенами (вуглеводнями)

Для очищення «хвоста» газів від нітроген оксидів як відновники застосовують парафінові карбоногідрогени (від метану до октану), етилен, пропілен, ацетилен, нафтовий та природний газ, гас та ін.

Відновлення NO_x карбоногідрогенами проводять у присутності різних каталізаторів: платини, паладію, родію, рутенію, хроміту міді, промотованого барієм, дуніту, діоксиду цирконію, оксиду неодиму, суміші оксиду алюмінію та каоліну, здатних працювати в умовах високотемпературного відновлення.

Ефективне очищення газів від нітроген оксидів можливе в умовах надлишку карбоногідрогену; при цьому в результаті взаємодії гідрогену, що утворюється з нітроген оксидами формується амоніак. У цих умовах застосовувані каталізатори працюють за дуже високих температур.

При відновленні нітроген(II) оксиду метаном на нанесених платині та рутенії поряд з нітрогеном у значній мірі утворюється амоніак, а на нанесеному паладії – карбон(II) оксид.

4.1.5. Відновлення карбон(II) оксидом

Крім очищення нітрозних газів від нітроген оксидів їх каталітичним відновленням карбон(II) оксидом, цей спосіб одночасного очищення нітроген оксидів та карбон(II) оксиду є основою каталітичного очищення вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання.

У присутності кисню швидкість відновлення нітроген(II) оксиду карбон(II) оксидом на різних каталізаторах різко зменшується і повністю припиняється, коли вміст кисню більший за стехіометрію по відношенню до карбон(II) оксиду. Порівняння активностей

каталізаторів на основі оксидів основних металів, шляхетних металів, шпінелів показало, що одним з найактивніших каталізаторів є хроміт міді ($\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$).

4.1.6. Відновлення амоніаком

На відміну від реакцій нітроген оксидів з іншими відновниками у цьому процесі кисень, присутній у газі, не взаємодіє з амоніаком, у результаті процес ведуть за низьких температур і з малими витратами амоніаку. Каталізаторами відновлення NO_x амоніаком є Pt, оксиди заліза, хрому, міді, ванадію, їх суміші, каталізатори, що містять металофталоціанінові комплекси, морденіти, модифіковані міддю та церієм, та каталізатори СКВ ДЕНОКС.

Встановлено, що з оксидів металів найбільш активний ферум(III) оксид, а каталітична активність зменшується так:



Крім газоподібного амоніаку як відновники використовуються його водні розчини, або сполуки нітрогену, наприклад, карбамід.

Відновлення нітроген оксиду амоніаком можливе також на оксиді ванадію, нанесеному на оксид алюмінію. Максимальна швидкість відновлення досягається при $400\text{ }^\circ\text{C}$ і значною мірою збільшується в присутності кисену. За низьких температур у відсутності кисену крім відновлення нітроген оксиду у в нітроген протікає реакція розкладання амоніаку.

Лабораторна робота № 5. Вивчення визначальних факторів процесу селективної каталітичної очищення "хвоста" газів з нітроген оксидів

Мета: практичне вивчення процесу каталітичного очищення «хвоста» газів у виробництві неконцентрованої нітратної кислоти.

5.1. Короткі відомості про процес

Для підготовки до проведення лабораторної роботи потрібні знання наступних теоретичних матеріалів.

Виробництво нітратної кислоти з амоніаку, здійснене вперше у промислових умовах В.Оствальдом та І.І.Андрєєвим, стало великим досягненням у розвитку хімічної промисловості. Спосіб отримання нітратної кислоти з амоніаку виявився рентабельнішим, ніж пряма взаємодія атмосферного повітря з киснем.

Всі промислові методи одержання нітратної кислоти засновані на контактному окисленні амоніаку киснем повітря в нітроген(II) оксид у присутності каталізатора з подальшою переробкою нітроген оксидів на кислоту шляхом поглинання їх водою.

Промислові системи виробництва розведеної нітратної кислоти різняться, переважно, по тиску. Залежно від тиску їх можна умовно поділити на такі групи:

- Системи, що працюють при атмосферному тиску;
- Системи, що працюють при підвищеному тиску (0,3–0,9 МПа);
- Системи, що працюють комбінованим методом.

За першим способом обидві стадії – окислення амоніаку і поглинання нітроген оксидів водою – проводяться за атмосферного тиску. Цей спосіб вирізняється низькими енергетичними витратами, простотою обладнання та зручністю його експлуатації.

До недоліків цього методу належать великі капітальні витрати, отримання нітратної кислоти зниженої концентрації (не вище 50 %), необхідність будівництва дорогого відділення для уловлювання лужних нітроген оксидів, що містяться у газах, що відходять, і спеціального цеху для перероблення одержуваних розчинів, продуктову кислоту можна отримати тільки після введення в експлуатацію всієї системи.

За другим способом обидві стадії проводяться під тиском 0,3 – 0,9 МПа. До переваг систем, що працюють за підвищеного тиску, слід віднести значно менші капітальні витрати під час будівництва, випуск більш концентрованої нітратної кислоти (на 6 – 8 % вищий, ніж у системах, які працюють за атмосферного тиску), можливість уведення в експлуатацію окремих агрегатів системи, що дає змогу отримувати нітратну кислоту задовго до завершення будівництва цеху.

Недоліками цих систем є велика витрата електроенергії, нижчий ступінь конверсії амоніаку (до 93 %), менший термін служби і підвищені витрати каталізатора.

Третій спосіб – комбінований: окислення амоніаку відбувається за атмосферного тиску, а поглинання нітроген оксидів – за підвищеного тиску.

Практика роботи нітратних заводів показала, що здійснення процесу окислення амоніаку під атмосферним тиском дає змогу отримувати найвищі виходи з окислення (96 – 98 %). А процес абсорбції нітроген оксидів за підвищеним тиском дає змогу скоротити абсорбційний об'єм і виключити лужне поглинання, а також знижує витрату кислотостійкої сталі.

До недоліків комбінованих систем слід віднести збільшені розміри контактних апаратів і велику кількість агрегатів.

У 1960-х роках розроблено агрегат із виробництва нітратної кислоти потужністю 120 тис. т/рік під тиском 0,73 МПа з використанням високотемпературного каталітичного очищення вихлопних газів, що випускає продукцію у вигляді 53 – 58 % HNO₃. Головною відмінною рисою цього агрегату є його автономність за енергією. Енергія рекуперується в результаті встановлення на одній осі з турбокомпресором газової турбіни.

В основу схеми АК-72, розробленої в СРСР у 1972 р., покладено замкнений енерготехнологічний цикл із двоступеневою конверсією амоніаку та охолодженням нітрозних газів під тиском 0,42 – 0,47 МПа й абсорбцією нітроген оксидів під тиском 1,1 – 1,26 МПа, продукція випускається у вигляді 60 %-ної HNO₃. Потужність такого агрегату 380 тис. т/рік.

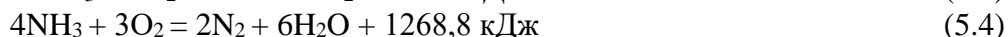
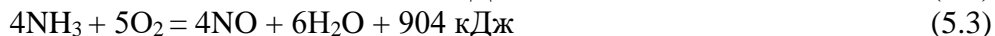
Практично всі великі установки для виробництва нітратної кислоти, побудовані за останні 20 років, працюють у режимі замкнутого енергетичного балансу, тобто привід компресорів здійснюється за рахунок раціонального використання тепла хімічних реакцій.

У всіх промислових способах отримання розведеної нітратної кислоти основними стадіями є: очищення сировини, каталітичне окислення амоніаку, утилізація тепла, виведення з нітрозного газу реакційної води, абсорбція нітроген оксидів, очищення газових викидів. До тенденцій розвитку цієї технології належать: забезпечення найбільшої надійності конструкцій апаратури і машинних агрегатів, підвищення ступеня кислої абсорбції, а також ступеня використання тепла хімічних реакцій і ККД енергії стиснених газів, зниження викидів в атмосферу.

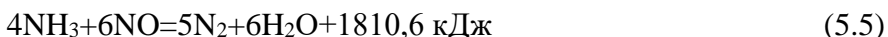
Нині нітратну кислоту виробляють методом контактного окислення амоніаку. Технологія виробництва складається з двох основних стадій: окислення амоніаку до нітроген оксиду і переробки його в нітратну кислоту. Остання стадія включає окислення нітроген оксиду до вищих нітроген оксидів і подальше поглинання їх водою.



Дослідження показують, що під час окиснення амоніаку на різних каталізаторах і залежно від умов ведення процесу можна одержати нітроген оксид, елементарний нітроген і нітроген(І) оксид. У гомогенних умовах під час горіння аміаку в оксигенвмісній суміші утворюється тільки молекулярний нітроген N₂. Мінімальна енергія підпалювання стехеометричної АВС, що містить 22 % (об.), становить 680 МДж, температура горіння такої суміші 2040 °С.



Одночасно можливі й інші паралельні та послідовні реакції, кінцевим продуктом яких є молекулярний нітроген, наприклад взаємодія нітроген(ІІ) оксиду з амоніаком.

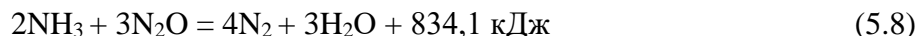


дисоціація нітроген(ІІ) оксиду та амоніаку

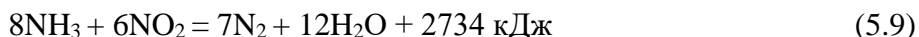


У газах після окиснення амоніаку може перебувати також амоніак, що не прореагував.

З'явилися дані про можливу взаємодію нітроген(I) оксиду, що утворюється за реакцією (5.8) на платиноїдних і оксидних каталізаторах за температур нижче 500 °С, з амоніаком.



У разі проскоку амоніаку під час охолодження газу виникають умови для взаємодії його з нітроген(IV) оксидом



Термодинамічні розрахунки зміни вільної енергії показують, що наведені вище основні реакції практично не оборотні, тобто в реальних умовах виробництва процес визначатиметься тільки швидкістю цих реакцій.

Дослідженням розкладання нітроген оксидів в "хвостових" газах виробництва нітратної кислоти приділено велику увагу вченими України та зарубіжжя. Здебільшого це зумовлено екологічними вимогами, виробленими розвиненими країнами та прийнятими більшістю урядів інших країн, оскільки вплив нітроген оксидів на навколишнє середовище є згубним не лише для окремо взятої країни, що скидає шкідливі інгредієнти, а й для сусідніх держав, непричетних до цього. Тобто, ця проблема має глобальний характер.

Нітроген оксиди, що містяться у "хвостових" газах нітратнокислотних виробництв, є основними джерелами забруднення атмосферного повітря. З газами, що відходять, до атмосфери зазвичай потрапляють нітроген(I) оксид і нітроген(IV) оксид ($\text{NO}+\text{NO}_2$) і продукти їхньої взаємодії ($\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3$), а також нітроген(I) оксид – N_2O . Концентрація NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$) після абсорбційної колони може змінюватися від 0,1 до 0,2 % об., і є наслідком недосконалості процесу абсорбції.

У зв'язку з високою токсичністю нітроген оксидів вміст їх у повітрі жорстко обмежений: для робочих зон гранично допустимі концентрації (ГДК) нітроген оксидів в перерахунку на NO_2 становлять 5 мг/м³, у приземному шарі атмосфери – 0,086 мг/м³. Для зниження вмісту нітроген оксидів в "хвостових" газах до санітарних норм використовують сорбційні та каталітичні методи очищення.

5.1.1. Методи очищення "хвостових" газів від нітроген оксидів

Одним із найпоширеніших абсорбційних способів є лужне поглинання оксидів азоту. Як поглиначі використовують розчини соди, вапняного молока, водну суспензію оксиду магнію. З метою уловлювання оксидів азоту з нітрозних газів іноді застосовують сірчану кислоту або суміш сірчаної та азотної кислот. При адсорбційних способах уловлювання оксидів азоту найчастіше використовують силікагелі, активоване вугілля, торфолужні сорбенти, цеоліти.

Сорбційні методи мають суттєві недоліки: неповне очищення від оксидів азоту, громіздкість, низька продуктивність, регенерація сорбентів, труднощі в автоматизації процесу очищення.

Найперспективнішими для очищення "хвостових" газів від оксидів азоту є каталітичні методи, позбавлені зазначених недоліків. При підборі відповідних каталізаторів для перетворення оксидів на цінні або інертні продукти можна використовувати реакції окислення, розкладання, відновлення.

Практичного значення набули методи, засновані на відновленні оксидів азоту воднем, азотно-водневою сумішшю, оксидом вуглецю, природним, нафтовим і коксовим газами, аміаком, парами гасу, мазутом тощо.

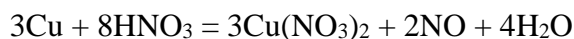
При використанні зазначених методів можна домогтися високих ступенів перетворення оксидів азоту, що містяться у викидних газах. Каталітичний спосіб очищення газів від оксидів азоту різними відновниками, крім аміаку, протікає за умови зв'язування кисню, присутнього в газі. Відновлення оксидів азоту аміаком протікає селективно в присутності кисню, причому єдиними продуктами реакції є молекулярний азот і вода.

5.2. Експериментальна частина

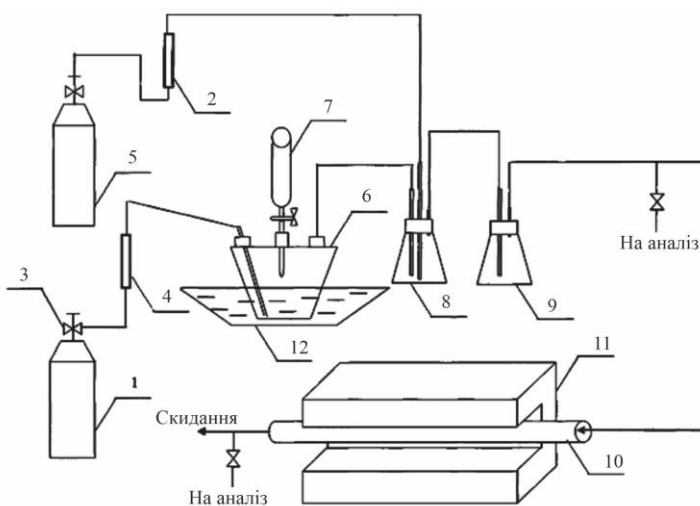
5.2.1. Порядок проведення роботи

Лабораторна установка представлена на рисунку 5.1.

Оксид азоту отримують взаємодією металічної міді з розведеною азотною кислотою за реакцією:



Стружки міді поміщають у тригорлу колбу 6, перевіряють герметичність системи. Продувають установку азотом із балону з азотом 1. Розігрівають каталізатор до необхідної температури в печі 11. З крапельної лійки 7 приливають у надлишку азотну кислоту концентрацією 30 – 35 % (мас). Задають за ротаметром 4, використовуючи вентиль тонкого регулювання 3, кількість азоту, необхідну для підтримання концентрації NO_x у газовій суміші в межах 0,1– 0,2 % (об). З балона 5 подають у змішувач 8 необхідну кількість аміаку, що фіксується ротаметром 4. У змішувачі та крапельвідбійнику 8, 9 відбувається змішування компонентів і запобігає потраплянню крапель азотної кислоти в систему. Далі газова суміш надходить у кварцовий реактор 10, заповнений каталізатором АВК-10. Проби для аналізу відбираються паралельно до і після реактора каталітичного очищення.



1 – балон із азотом; 2, 4 – ротаметр; 3 – вентиль тонкого регулювання; 5 – балон із аміаком; 6 – тригорла колба; 7- краплинна вирва; 8 – змішувач; 9 – крапельвідбійник; 10 – кварцовий реактор; 11 – піч; 12 – ємність, що охолоджує.

Рисунок 5.1 – Схема встановлення каталітичного відновлення нітроген оксидів амоніаком

Для підтримання постійної швидкості реакції утворення оксиду азоту необхідно доливати через певні проміжки часу з крапельної воронки 7 азотну кислоту.

Не слід допускати помітного розігрівання суміші в тригорлій колбі 6, щоб уникнути утворення оксидів азоту з іншим ступенем окиснення. Тому рекомендується охолоджувати реакційну склянку холодною водою.

Примітка: витрати газів встановлюються відповідно до завдання викладача.

5.3. Контрольні питання

1. Вплив нітроген оксидів на довкілля. ПДК.
2. Методи очищення «хвоста» газів від нітроген оксидів у виробництві нітратної кислоти.
3. Основні відновники, які застосовуються при каталітичному відновленні нітроген оксидів, реакції, що протікають за їх участю.
4. Охарактеризувати каталізатори відновлення нітроген оксидів з точки зору ефективності очищення та економічної доцільності.
5. Методи визначення нітроген оксидів до та після реактора очищення.
6. Відновлення нітроген оксидів гідрогеном. Переваги і недоліки.
7. Переваги відновлення нітроген оксидів карбоногідрогенами та карбон оксидом, складності, що виникають у процесі реалізації.
8. Відмінні риси відновлення нітроген оксидів азоту амоніаком, побічні реакції.

Лабораторна робота № 6. Вивчення фізико-хімічних основ високотемпературного каталітичного очищення «хвостових» газів від оксидів азоту

Мета роботи: практичне вивчення процесу каталітичного очищення хвостових газів у виробництві азотної кислоти. Час виконання роботи – 10 годин.

6.1. Короткі відомості про процес

6.1.1. Вступ

Охорона довкілля від шкідливих викидів промислових підприємств є нині однією з серйозних проблем суспільства.

Нітроген оксиди NO_x є одним із найбільш небезпечних видів забруднень атмосферного повітря. Поряд з сульфур оксидами нітроген оксиди роблять великий внесок в утворенні кислих дощів, що призводять до загибелі лісів та отруєння водойм, а також утворенні смогу. Основними джерелами нітроген оксидів в промислово розвинених країнах є енергетика та транспорт, що дають ~ 95 % викидів NO_x ; на хімічну промисловість припадає менш як 5 %. Однак через зосередженість і безперервність викидів у промислових районах з високою щільністю населення, шкода від виробничих скидів дуже велика.

Нітроген оксиди, що містяться в газах, які відходять з нітратно-кислотних виробництв, є основним джерелом забруднення при отриманні нітратної кислоти. З газами, що відходять, в атмосферу зазвичай потрапляють нітроген(II) оксид і нітроген(IV) оксид ($\text{NO} + \text{NO}_2$) і продукти їх взаємодії ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$). Концентрація NO_x може змінюватися від 0,1 до 0,2 % (об) і є наслідком недосконалості процесу абсорбції та недостатньо додаткового очищення хвостових газів. Кількість нітроген оксидів, що потрапляють в атмосферу, залежить від схеми виробництва (головним чином від тиску в абсорбційному вузлі), а також від методів, що використовуються для додаткового очищення викидів.

У зв'язку з високою токсичністю нітроген оксидів вміст їх у повітрі дуже обмежений: для робочих зон гранично допустимі концентрації (ГДК) нітроген оксидів в перерахунку на NO_2 становить 5 мг/м^3 (0,005 % (об)), у приземному шарі атмосфери – $0,086 \text{ мг/м}^3$. Для зниження вмісту нітроген оксидів в хвостових газах до санітарних норм використовуються спеціальні способи очищення, які можуть бути поділені на абсорбційні, адсорбційні та методи очищення, засновані на відновленні нітроген оксидів до молекулярного нітрогену різними способами.

6.1.2. Абсорбційні методи очищення

Основна складність абсорбційних процесів пов'язана з низькою хімічною активністю та розчинністю нітроген оксиду. Є кілька шляхів вирішення цієї проблеми:

- повне окиснення NO та NO_2 у газовій фазі;
- часткове окиснення NO в NO_2 , що призводить до утворення екімолекулярної суміші NO і NO_2 ;
- використання селективних абсорбентів;
- окиснення в рідкій фазі або використання рідкофазних каталізаторів абсорбції та переведення NO в хімічні активні сполуки.

Для процесу окиснення NO були вивчені такі окиснювачі: H_2O_2 , KMnO_4 , KBrO_3 , HNO_3 , $(\text{NH}_3)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. З них найбільш активним окиснювачем виявився розчин KBrO_3 , дещо меншою окиснювальною активністю мають HNO_3 , KMnO_4 і H_2O_2 .

Для абсорбції нітроген оксидів використовують воду, розчини лугів та селективні сорбенти, кислоти та окиснювачі.

При водній абсорбції повністю видалити нітроген оксиди з газу неможливо внаслідок протікання процесу кислотоутворення з виділенням нітроген оксиду, швидкість окислення якого при низьких концентраціях мала:



Тому досягнення концентрації NO_x не більше ГДК потрібні великі реакційні обсяги.

Як абсорбент для очищення газу від NO_x застосовують також 80 %-ну H_2SO_4 . Дуже поширеними і давно використовуваними у промисловості поглиначами нітроген оксидів є розчини різних лужних агентів. Як сорбенти зазвичай застосовують розчини соди, вапняного молока, рідше розчини їдкого натру, карбонату амонію. Недоліком цього способу очищення є порівняно невисока (70 – 85 %) ступінь поглинання, що не забезпечує отримання необхідної концентрації NO_x у газах, що відходять. Крім того, при лужній абсорбції утворюються нітритнітратні розчини, переробка яких в нітратнокислотному виробництві пов'язана з певними труднощами. В якості абсорбентів NO_x запропоновано використовувати різні органічні розчинники, у тому числі водні розчини ацетату натрію, диметилсульфооксид, трибутилфосфат, адиподінітрил та ін. нерозчинність в нітратній кислоті і повне відновлення своїх властивостей при регенерації. Зазначеним вимогам переважно відповідає три-н-бутиловий ефір фосфорної кислоти.

6.1.3. Абсорбційні методи очищення

Достоїнствами методів очищення, заснованих на адсорбції, є можливість отримання NO_x в концентрованому вигляді (можливість переробити їх у нітратну кислоту) і відсутність побічних продуктів.

Однак широке впровадження цього способу стримується як технологічними (періодичність процесу, необхідність регенерації адсорбенту в умовах, що значно відрізняються від умов поглинання, потреба у великих реакційних обсягах), так і чисто фізико-хімічними (селективність поглинання нітроген оксидів різного ступеня окислення, наявність парів води та інших компонентів, що є в газі) труднощами.

Досить ефективними поглиначами NO_x є активоване вугілля. Однак при контакті з нітроген оксидами можливий значний розігрів, що призводить до займання вугілля і навіть вибухів. Поряд з цим активні вугілля характеризуються низькою механічною міцністю і відновними властивостями, що викликають конверсію поглинаючого NO_2 в слабкосорбційний NO .

Адсорбційна здатність NO_x силікогелів дещо нижча, ніж у активного вугілля, проте вони позбавлені недоліків останніх, які вказані вище. З використанням силікогелів можуть досягатися високі ступеня уловлювання NO_x , що відповідають залишковим концентраціям до 0,005 % (об). Значна ємність по відношенню до NO_x , висока механічна та термічна стійкість властиві алюмосилікатам. Однак у промисловості процес широко не реалізований з економічних причин.

6.1.4. Каталітичне відновлення оксидів азоту до молекулярного азоту

З усіх можливих способів очищення газів від нітроген оксидів в даний час найбільшого поширення набули каталітичні методи, так як вони характеризуються відносно низькими капітальними та експлуатаційними витратами і в той же час мають високу ефективність.

Радикальним методом очищення, освоєним у промисловості, є відновлення NO_x молекулярного азоту N_2 за допомогою різних відновників. Залежно від температури процесу каталітичне очищення можна умовно розділити на низькотемпературну, середньотемпературну та високотемпературну (відповідно до 250 до 500 і до 800 °C). При проведенні низькотемпературного очищення як газ-відновник використовують водень або нітрогенгідрогенову суміш, середньо-температурної – амоніак, високотемпературної – природний, коксовий, нафтовий газ. Крім того, за даними в якості газу-відновника використовують карбон(II) оксид, пропан, бутан, пари гасу, метанол, сполуки, що містять функціональні нітро- або нітрозогрупи, метил-, третил-бутиловий ефір.

Практичне застосування знайшов природний газ. Механізм високотемпературного каталітичного відновлення NO_x включає більше 20 термодинамічно можливих реакцій, однак сумарні реакції мають наступний вигляд:



Таким чином, кінцевими продуктами очищення є нетоксичні речовини – нітроген, водяна пара та карбон (IV) оксид. Процес відновлення протікає при $t = 400 - 800$ °C та об'ємної швидкості $W = 15000 - 25000$ год⁻¹. Для досягнення залишкової концентрації NO_x 0,002 – 0,008 % (об) у процесі відновлення підтримують ~ 10 % надлишок природного газу проти стехеометричного.

В якості каталізаторів застосовують метали Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Cu, Cr, Fe, а також сплави Ni – Cr, Cu – Cr, Zn – Cr та інші, нанесені на оксиди алюмінію, цинку, силікагель та цеоліти. Використовуються каталізатори на цементній основі.

В агрегатах виробництва нітратної кислоти УКЛ-7 та АК-72 високотемпературне каталітичне очищення хвостових газів органічно пов'язане з технологією виробництва. Енерготехнологічна схема агрегатів з очищенням газів від NO_x у поєднанні з газовою рекуперативною турбіною дозволяє організувати процес без споживання електроенергії збоку. Одночасно за рахунок тепла хвостових нітрозних газів у вигляді відходів одержує значну кількість технологічної пари.

В агрегатах для очищення використовується каталізатор паладієвий АПК-2 (Al_2O_3 з 2 % Pd) з терміном служби ~ 3 роки. Втрати паладію становлять 3 – 5 % на рік (від маси завданого). За період експлуатації активність каталізатора знижується, і концентрація нітроген оксидів підвищується від 0,002 – 0,005 % (об), і від 0,008 – 0,01 % (об) при вмісті на вході ~ 0,15 % (об). У Росії їй і за кордоном велику увагу приділяється розробці безпаладієвих каталізаторів.

Високотемпературне каталітичне відновлення NO_x має істотний недолік – прагнення забезпечити високий рівень очищення призводить до утворення попутних викидів – монооксиду вуглецю, метану, амоніаку, формальдегіду. Процес можна оптимізувати, але відсутність надійних засобів аналітичного контролю вмісту NO_x в очищуваному газі, що серійно випускаються промисловістю, значно ускладнює вирішення завдання.

Значний вміст карбон(II) оксиду в очищеному газі (до 1200 мг/м³) у деяких випадках призводить до постановки питання про застосування технологій очищення газів, альтернативних наявному високотемпературному каталітичному очищенню. Однак можливості останньої ще не вичерпані, і існуюча технологія може бути краще інших технологій, у тому числі і низькотемпературного селективного очищення аміаком.

З метою зменшення витрат метану і зниження температури відновлення як газ-відновник використовують амоніак. Відновлення нітроген оксидів йде в основному до молекулярного нітрогену:



Однак залежно від типу каталізатора можливе також відновлення NO_2 і NO до нітроген(I) оксиду та окислення амоніаку окисеном до N_2 і N_2O .

Селективна взаємодія амоніаку з нітроген оксидами забезпечує середньотемпературне (250 – 500 °C) протікання процесу. Присутній окисген чинить активуючу дію на реакцію утворення нітрогену. Каталітична активність контактів у процесі за $t = 200 - 350$ °C та $W = 10000$ год⁻¹ зменшується в такій послідовності:

$\text{Pt(Pd)} > \text{MnO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 \gg \text{CoO}_3 > \text{MoO}_3 > \text{NiO} > \text{Ag}_2\text{O} > \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{PbO}$.

Велика увага приділяється розробленню нових каталізаторів, що не містять дорогоцінних металів. Наприклад, за даними за допомогою каталізаторів тетра-4-карбоксіфталоціаніну міді або 4,5-октакарбоксіфталоціаніну на носії Al_2O_3 забезпечує ступінь очищення 98,7 – 99,9 %. За даними відновлення проводять у присутності каталітичної багаточарової структури "метал-кераміка". Багаточаровий каталізатор на основі оксидів Cr, Fe, Ti, Zr, Al.

Як ефективні каталізатори під час відновлення нітрозних газів амоніаком використовують цеоліти (у разі використання метану як газу-відновлювача цеоліти теж можуть бути використані як каталізатор) Адсорбція на них NH_3 і NO_x прискорює їхню взаємодію, забезпечуючи за 390 – 480 °C високу ефективність процесу.

Широко застосовуваним у нас у промисловості каталізатором є алюмованадієвий АВК-10М. За $W = 15000$ год⁻¹ і співвідношенням $\text{NH}_3 : \text{NO}_x = (1,10 - 1,15) : 1$ ступінь відновлення NO_x на ньому досягає 98,0 – 98,5 %.

Строк роботи каталізатора становить 2 – 3 роки. За цей період ступінь очищення знижується до 96 %, залишковий вміст нітроген оксидів зростає з 0,002 – 0,005 до 0,01 % (об). Вміст залишкового амоніаку в очищеному газі не перевищує 0,01 % (об).

Процес досить простий за апаратурним оформленням і впроваджений у виробництво нітратної кислоти на агрегатах, обладнаних низькотемпературною рекуперативною турбіною. За даними впровадження на агрегаті АК-72М селективного очищення вихлопного газу на алюмомедноцинковому каталізаторі (за умови здійснення реконструкції блоку нагріву газу з метою забезпечення проектної температури вихлопного газу перед його очищенням) в основному дає змогу підвищити надійність технологічної схеми і підняти продуктивність агрегату порівняно з проектами на 8 – 12 %.

Основним недоліком цього виду очищення є необхідність дозування в газ після абсорбційних колон невеликих кількостей амоніаку із забезпеченням рівномірного розподілу його по потоку газу і можливість утворення після очищення нітрит-нітратів амонію.

З вище викладеного можна зробити такі висновки:

– Методи абсорбційного очищення, хоча й забезпечують утилізацію NO_x , не завжди гарантують досягнення ГДК. Крім того, при їх застосуванні виникає проблема використання побічних продуктів і необхідність застосовувати великі реакційні об'єми;

- З адсорбційних методів найбільший інтерес для промисловості представляють методи, засновані на цеолітах. Ці методи дають змогу не тільки досягти необхідного ступеня очищення, а й створити замкнуті технологічні цикли;
- Найперспективнішими є методи каталітичного відновлення нітроген оксидів, що гарантують ГДК і вписуються в схему виробництва нітратної кислоти. Як високотемпературний, так і селективний спосіб каталітичного відновлення, застосовують практично у всіх технологічних схемах отримання нітратної кислоти.

6.2. Експериментальна частина

Лабораторну установку представлено на *Рис. 6.1 (додаток А)*. Нітроген(II) оксид отримують взаємодією металічної міді з розведеною нітратною кислотою:



Обрізки міді (дріт, стружка) поміщають у тригорлий тубус 6. Перевіряють герметичність системи. Продувають установку нітрогеном із генератора нітрогену 1. Розігрівають каталізатор до необхідної температури. З краплинної воронки 7 приливають у надлишку нітратну кислоту концентрацією 30 – 35 % (мас). Задають за ротаметром 4, використовуючи вентиль тонкого регулювання 3, кількість нітрогену, необхідну для підтримання концентрацій нітроген оксиду в межах 0,1 – 0,2 % (об). Регульованим ротаметром 5 подають у змішувач 9 необхідну кількість метану. У змішувачі та краплевідбійнику 9, 10 відбувається змішання компонентів і запобігає потраплянню крапель нітратної кислоти в систему. Далі газова суміш надходить у кварцовий реактор, заповнений каталізатором АПК-2. Проби для аналізу відбирають паралельно до і після реактора.

Для підтримання постійної швидкості реакції утворення нітроген(II) оксиду необхідно доливати через певні проміжки часу з крапельної воронки 7 нітратну кислоту.

Не слід допускати помітного розігрівання суміші в тубусі 6, щоб уникнути утворення нітроген оксидів з іншим ступенем окиснення. Тому рекомендується охолоджувати реакційну склянку холодною водою.

6.2.1 Фотометричне визначення оксидів азоту

6.2.1.1. Область застосування та сутність і хімізм методу

Дана методика застосовується для визначення вмісту NO_x у хвостових газах до і після реактора каталітичного очищення у виробництві неконцентрованої нітратної кислоти.

Метод ґрунтується на окисленні NO киснем повітря і подальшій взаємодії NO_2 з йодистим калієм, у результаті чого виділяється йод, що забарвлює розчин у жовтий колір. Оптична густина забарвленого розчину, визначена фотометричним методом, характеризує вміст нітроген оксиду.

Хімізм методу:



6.2.1.2. Лабораторне обладнання та реактиви

1. Колба мірна ємністю 100 см^3
2. Мікробюретка ємністю 2 см^3
3. Піпетка ємністю 10 см^3
4. Вакуумний насос
5. Ротаметр лабораторний
6. Фотоелектроколориметр КФК-2, КФК-3, кювети з товщиною поглинаючого шару $l = 50 \text{ мм}$
7. Товстостінна склянка для відбору проб.

Реактиви:

1. Калій йодистий (ч.д.а.) – 3 % водний розчин. Розчин стійкий протягом доби.
2. Стандартний розчин йоду, що містить $0,2 \text{ мг I}_2$ в 1 см^3 розчину. $0,2 \text{ г}$ возогнанного йоду кількісно переносять до мірної колбу місткістю 1 дм^3 , омиваючи бюкс водним розчином КІ, який містить $0,5 \text{ г КІ}$ в 1 дм^3 води. Об'єм у колбі доводять до мітки розчином КІ і перемішують. Розчин зберігають у темній склянці з притертим корком.

6.2.1.3. Побудова калібрувального графіку

У мірні колби місткістю 100 см^3 , що містять 50 см^3 йодистого калію, за допомогою мікробюретки доливають $0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 \text{ см}^3$ стандартного розчину йоду і доводять об'єм до мітки розчином йодистого калію. Одразу ж розчин фотометрують у кюветі $l = 50 \text{ мм}$, з робочою довжиною хвилі $\chi = 400 - 410 \text{ нм}$ відносно розчину йодистого калію. За отриманими даними будують калібрувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості см^3 стандартного розчину йоду, а по осі ординат – відповідні оптичні густини.

Відбір проб. Склянку для відбору проб попередньо калібрують. Для цього склянку закривають пробкою з краном і зважують на технічних вагах. Потім заповнюють дистильованою водою так, щоб під корком і в каналі крана не було бульбашок повітря і знову зважують. Різниця ваги у грамах дорівнює ємності склянки в см^3 . Ємність склянки визначають один раз.

У калібрувальну склянку піпеткою переносять 100 см^3 3 % розчину йодистого калію й евакуюють за допомогою вакуумного насоса до залишкового тиску $200 - 250 \text{ мм рт. ст.}$ Потім склянку перевіряють на герметичність, для чого перевертають її горлом донизу, при цьому через розчин у склянці не повинно барботувати повітря. В іншому разі необхідно знову змастити кран, евакуювати і перевірити на герметичність. Якщо склянка герметична, вимірюють розрядження в ній, з'єднуючи кран із вакууметром.

Під час відбору проби газу, що перебуває під розрядженням, до пробовідбірної лінії приєднують послідовно краплевідбійник і трійник. До одного кінця трійника приєднують евакуйовану продувну склянку, до іншого – пробовідбірну склянку. Відкриваючи кран на продувній склянці, продувають пробовідбірну лінію, потім відкривають кран на пробовідбірній склянці та відбирають газ до припинення пробулькування бульбашок газу через розчин, склянка при цьому розташована в положенні – кран донизу (під час відбору проби необхідно встановити мінімальне пробулькування). Після закінчення відбору проби закривають кран, від'єднують склянку від пробовідбірної лінії і витримують у лабораторії до набуття газом кімнатної температури. Потім відмічають навколишню температуру і заміряють залишковий тиск.

Хід визначення. Для окиснення NO у склянку обережно впускають технологічний кисень або повітря, що не містить нітроген оксидів, до вирівнювання тиску з атмосферним тиском. Потім кран на склянці закривають і витримують 20 – 25 хвилин періодично струшуючи. Після закінчення 25 хвилин розчин фотометрують у кюветі з $l = 50$ мм за довжини хвилі 400 – 410 нм відносно розчину йодистого калію.

6.3. Оброблення результатів експерименту

Вміст NO_x у перерахунку на NO_2 у % (об.) розраховується за формулою:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{a \cdot 0,0353 \cdot 100}{V_0} \quad (6.9)$$

де:

a – об'єм стандартного розчину йоду, знайденого за калібрувальним графіком, см^3 ;
0,0353 – об'єм NO_x , що відповідає 1 см^3 стандартного розчину йоду, см^3 ;
100 – перерахунок у відсотки;
 V_0 – об'єм газу, що аналізується, приведений до н.у., см^3 .

$$V_0 = \frac{(V - 100) \cdot 273 \cdot (P_1 - P_2)}{760 \cdot (273 + t)} \quad (6.10)$$

де:

V – об'єм склянки пробовідбірної, см^3 ;
100 – об'єм 3 % розчину йодистого калію, см^3 ;
 P_1 – розрядження до відбору проби, мм рт. ст.;
 P_2 – розрядження після відбору проби, мм рт. ст.;
760 – нормальний тиск, мм рт. ст.;
273 – нормальна температура, К;
 t – температура, $^{\circ}\text{C}$.

Техніка безпеки

1. Забороняється проводити роботу з вимкненою вентиляцією.
2. Перевірити герметичність установки до початку роботи.
3. Виконати всі вимоги з техніки безпеки під час роботи з кислотами. У разі потрапляння нітратної кислоти на шкіру або одяг необхідно швидко промити уражену ділянку сильним струменем води.
4. Евакуювання склянок необхідно проводити в захисному чохлі з тканини.
5. Для роботи використовувати товстостінні склянки без видимих дефектів.
6. Після проведення роботи робоче місце прибрати, використаний посуд ретельно промити.
7. Вимкнути витяжну вентиляцію.

III. Виробництво аміачної селітри

Лабораторна робота № 7. Вивчення фізико-хімічних основ процесу нейтралізації

Мета: практичне вивчення стадії нейтралізації у виробництві аміачної селітри.

7.1. Короткі відомості про процес

7.1.1. Фізико-хімічні властивості аміачної селітри

Аміачна селітра – (нітрат амонію) NH_4NO_3 має молекулярну масу 80,043; чистий продукт – безбарвна кристалічна речовина, яка містить 60 % кисню, 5 % водню і 35 % азоту (по 17,5 % в аміачній і нітратній формах). Технічний продукт містить не менше 34,0 % азоту.

Таблиця 7.1 – Основні фізико-хімічні властивості аміачної селітри (нітрату амонію)

Щільність, т/м ³ :	
Істинна	1,690 – 1,725
Насипна за вологості гранульованого продукту 1 % и 20 °С:	
за умови щільного пакування	1,164
при нещільному пакуванні	0,826
Температура плавлення, °С	169,6
Теплота плавлення, кДж/кг.	73,21
Теплота утворення кристалічної модифікації IV за 25 с і 0,101 МПа, кДж/моль	365,6

Таблиця 7.2 – Значення кута природного відхилення гранульованої аміачної селітри різної вологості при розмірі гранул 1 – 3 мм без добавок та з різним вмістом добавок неорганічних солей

Добавка	Вологість, %	Кут, ° (град.)
–	0,14	22
–	0,40	24 – 30
–	1,00	39
0,8 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,11	23 – 24
0,18 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,3 % P_2O_5	0,10	23 – 24
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (0,33 % MgO)	0,5	28

Аміачна селітра відрізняється великою гігроскопічністю, що є однією з причин її злежуваності. Оцінкою гігроскопічності є її гігроскопічна точка, яка відповідає відносній вологості повітря, за якої речовина не зволожується і не підсихає (рівноважна відносна вологість). Гігроскопічна точка є функцією температури.

t, °C	10	15	0	25	30	40	50
h, %	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Аміачна селітра являє собою окиснювач, здатний підтримувати горіння. Під час нагрівання її в замкнутому просторі, коли продукти терморозкладання не можуть вільно видалятися, селітра може за деяких умов вибухати (детонувати). Вона може вибухати також під впливом сильних ударів, наприклад, при ініціюванні вибуховими речовинами.

7.1.2. Кристалічні модифікації

Нітрат амонію залежно від температури існує в п'яти кристалічних модифікаціях, термодинамічно стійких за атмосферного тиску (табл. 7.3). Кожна модифікація існує лише в певній області температур, і перехід (поліморфний) з однієї модифікації в іншу супроводжується змінами кристалічної структури, виділенням (або поглинанням) тепла, а також стрибкоподібною зміною питомого об'єму, теплоємності, ентропії тощо. Поліморфні переходи є зворотними – енантіотропними.

Таблиця 7.3 – Умови існування кристалічної модифікації

Модифікація, вид симетрії	Інтервал температури, °C	Параметри кристалічної решітки, нм			Об'єм елементарної комірки, нм
		A	B	C	
I, кубічна	169,6 – 125,8	0,44	0,44	0,44	0,085
II, тетрагональна	125,8 – 84,2	0,575	0,575	0,495	0,164
III, ромбічна	84,2 – 32,2	0,706	0,766	0,58	0,314
IV, ромбічна	32,2 – (-16,9)	0,575	0,545	0,496	0,155
V, тетрагональна	(-16,9) – (-50)	0,603	0,803	0,983	0,634

7.1.3. Вплив вологи та добавок неорганічних солей на модифікаційні перетворення

Термодинамічні температури модифікаційних перетворень нітрату амонію можна змінити лише введенням добавок неорганічних солей, що змінюють його кристалічну решітку в разі утворення твердих розчинів або хімічних сполук. Перехід з однієї модифікації в іншу супроводжується зміною кристалічної структури та об'єму елементарної комірки. Параметри кристалічних решіток модифікацій II і IV відрізняються незначною мірою (див. таблицю 7.3), тому прагнуть запобігти переходу II в III і замінити його переходом II в IV. Такий характер перетворень для чистої аміачної селітри можливий за вмісту вологи менше 0,1 %. Введення добавок неорганічних солей розширює межу вмісту вологи, за якої в процесі охолодження не утворюється модифікації III.

Добавки, що вводяться в розчини і сплави аміачної селітри, можна розділити на такі групи:

- добавки, що зв'язують вільну вологу;
- добавки, що впливають на процес поліморфних перетворень;
- добавки, що утворюють центри кристалізації.

Добавки, що зв'язують воду

До таких добавок належать нітрат магнію – $Mg(NO_3)_2$ (магnezіальна добавка), який у безводному стані може приєднати шість молекул води, утворюючи гексагідрат нітрату магнію $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. При вмісті води (за Фішером) у готовому продукті 0,3 % оптимальний вміст у ньому $Mg(NO_3)_2$ становить (у перерахунку на MgO) 0,36 % (мас.). До цієї ж групи добавок належить доломітна добавка.

Добавки, що впливають на процес поліморфних перетворень

До цього виду добавок, що застосовуються в промисловості, належать сульфатна, фосфатно-сульфатна, фосфатно-сульфатно-борна добавки.

Сульфатна добавка являє собою сульфат амонію, що вводиться в розчин аміачної селітри з розрахунку вмісту його в готовому продукті 0,3 – 0,7 % $(NH_4)_2SO_4$.

Фосфатно-сульфатна добавка вводиться з розрахунку вмісту в готовому продукті 0,3 – 0,5 % P_2O_5 и 0,05 – 0,2 % $(NH_4)_2SO_4$.

Застосування фосфатно-сульфатної добавки поєднують з обробкою гранул ПАВ. Фосфатно-сульфатно-боратну добавку – компоненти вводять до розчину аміачної селітри у вигляді водних розчинів ортоборної кислоти, чистого діамонійфосфату та технічного сульфату амонію з розрахунку вмісту їх у готовому продукті відповідно 0,2 %, 0,2 %, 0,2 %, 0,01 %.

Добавки, що утворюють центри кристалізації

Як добавки, що утворюють центри кристалізації, можуть застосовуватися порошки бентонітової глини, кізельгуру, каоліну, перліту тощо. Зазначена добавка підвищує міцність гранул.

Обробка гранул

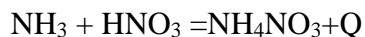
Гранули обробляють ПАВ – диспергатором НФ; обробка ПАВ знижує злежуваність гранул під час перевезення і зберігання аміачної селітри.

Опудрювальні добавки, що застосовуються для зниження злежуваності, – крейда, діатоміт, каолін тощо.

Ефективний засіб для усунення гранул, що злежалися, - комбінована обробка їх ПАВ з подальшим опудрюванням.

Фізико-хімічні основи процесу нейтралізації

Процес нейтралізації азотної кислоти аміаком описується реакцією:



Реакція практично необоротна, протікає з великою швидкістю без утворення побічних продуктів. У процесі нейтралізації виділяється велика кількість теплоти, що визначається тепловим ефектом реакції, концентрацією вихідної азотної кислоти і температурою реагентів. Під час роботи досліджуються оптимальні умови для проведення процесу нейтралізації, аналізу спільного впливу на цей процес таких параметрів, як концентрація азотної кислоти, температура вихідних реагентів.

Найбільшого поширення набули установки, в яких процес нейтралізації здійснюють під тиском, близьким до атмосферного (надлишковий тиск сокової пари 5 – 20 кПа). Використання 58 – 60 % HNO_3 з попереднім підігрівом вихідної сировини дає можливість за атмосферного тиску отримати розчин високої концентрації (до 92 – 95 % NH_4NO_3).

7.2. Експериментальна частина

7.2.1. Порядок проведення роботи

1. Визначити концентрацію NH_4OH у вихідному розчині.
2. Приготувати різні концентрації розведеної нітратної кислоти.
3. Розрахувати кількість розведеної нітратної кислоти, необхідної для нейтралізації наважки NH_4OH (наважка однакова в кожному з дослідів).
4. Після підготовки та розрахунку реагентів проводять нейтралізацію HNO_3 розчином NH_4OH у реакторі. Як реактор використовують ізольовану склянку з мішалкою.
5. У процесі нейтралізації заміряють: температуру вихідних речовин, максимальну температуру, час досліду (час постійно).
6. Після проведення процесу нейтралізації та заміру всіх необхідних параметрів пульпу переносять у склянку з пробкою і зважують.
7. У кожній склянці визначають NO^- , NH^+ , N.
8. Результати замірів та аналітичних даних заносять у таблицю 7.4.

7.2.2. Методи розрахунку

1. За отриманими аналітичними даними визначають концентрацію NH_4NO_3 у кожному з дослідів.
2. Розраховують кількість отриманої NH_4NO_3 .
3. Визначають кількість отриманої сокової пари.
4. Складають матеріальний баланс процесу.
5. Підтверджують отримані результати тепловим розрахунком.

7.2.3. Завдання

1. Під час роботи проводять досліді, у кожному з яких змінюють такі умови процесу нейтралізації за завданням викладача:
 - концентрацію вихідних реагентів;
 - температуру вихідних реагентів;
 - час проведення процесу.

Таблиця 7.4 – Результати замірів та аналітичних даних

№ досліджу	Розрахункові величини				Аналітичні данні				Технологічні параметри								
	Амоніак		HNO ₃		N _{амм} , %мас	N _{ам} , Г	N _{заг} , % мас	N _{заг} , Г	NH ₄ NO ₃ , Г	Загальна наважка, Г	Маса проби кінцева, Г	Маса випаровуваних газів і парів, Г	T _{поч.} NH ₃ , °C	T _{поч.} HNO ₃ , °C	T _{пах} , °C	τ досліджу, max	
	Наважка NH ₄ OH, Г	100 % NH ₃ , Г	Наважка HNO ₃ , Г	Кількість HNO ₃													

7.3. Контрольні питання

1. Основні фізико-хімічні властивості аміачної селітри.
2. У яких кристалічних модифікаціях існує аміачна селітра?
3. Перелічіть добавки, які вводять у розчини та плавки аміачної селітри.
4. Фізико-хімічні основи процесу нейтралізації.
5. На чому заснований метод визначення азоту амонійного?
6. На чому ґрунтується метод визначення суми аміачного й амонійного азоту?

IV. Виробництво карбаміду

Лабораторна робота № 8. Вивчення та визначення складу карбаміду

Мета: практичне вивчення складу карбаміду.

8.1. Короткі відомості про процес

Для підготовки до проведення лабораторної роботи потрібні знання наступних теоретичних матеріалів.

Карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – діамід вугільної кислоти, званий також сечовиною, у чистому вигляді – це безбарвні кристали, що не мають запаху, із густиною при $25\text{ }^\circ\text{C}$ 1330 кг/м^3 , що плавляться при $132,7\text{ }^\circ\text{C}$. Технічний продукт – білі або жовті кристали у формі голкоподібних ромбічних призм. При нагріванні під атмосферним тиском до температури плавлення карбамід починає розкладатися із виділенням аміаку. Спочатку він ізомеризується в ціанат амонію, який дисоціює на ціанову кислоту та аміак:



Ціанова кислота, взаємодіючи з карбамідом, утворює біурет:

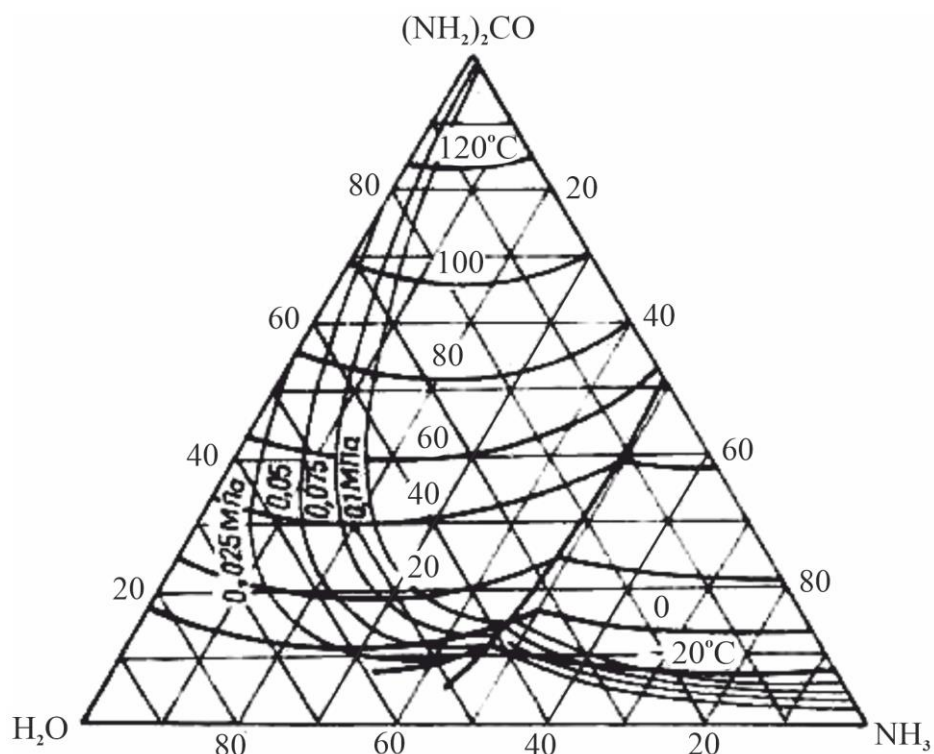


Рис. 8.1 – Політермічна діаграма стану системи $(\text{NH}_2)_2\text{CO-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ з кривими тисками (МПа) пари насичених розчинів

У присутності надлишку аміаку утворення біурету протікає із значно меншою швидкістю шляхом безпосередньої взаємодії молекул карбаміду:



Добавка нітрату амонію також призводить до стабілізації карбаміду. Карбамід добре розчиняється у воді, спирті та рідкому аміаку.

Насичений водний розчин при 20 °С містить 51,8 %, при 60 °С – 71,9 %, при 120 °С – 95,0 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. З аміаком карбамід утворює аміакат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{NH}_3$, що містить 77,9 % карбаміду і плавиться інконгруентно при 46 °С. З підвищенням температури розчинність карбаміду у рідкому аміаку значно збільшується; вище 30 °С вона більша, ніж у воді. На рис. 8.1 наведено діаграму стану системи $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

З кислотами карбамід, що є слабкою основою (при 25 °С константа дисоціації $1,5 \cdot 10^{-14}$), утворює солеподібні сполуки: нітрат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{HNO}_3$, малорозчинний у воді, при нагріванні розкладається з вибухом; фосфат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$, що добре розчиняється у воді, але при цьому повністю дисоціює, та ін. З солями карбамід також утворює комплексні сполуки. Великий інтерес становлять, зокрема, ті з них, в яких обидва компоненти є добривами, наприклад $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ і особливо карбофосфат – карбаміду фосфат $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$.

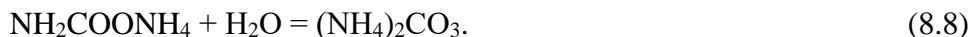
У водних розчинах карбамід досить стійкий до 80 °С. Вище за цю температуру він переходить в ізоціанат (ціанат-N) амонію, а далі в карбонат амонію, який у подальшому



перетворюється на гідрокарбонат амонію, що потім розкладається на аміак і діоксид вуглецю:



Карбонат амонію в розведених розчинах також нестійкий і майже повністю переходить у карбонат:



Карбамід є концентрованим безбаласним добривом. У чистому карбаміді міститься 46,6 % N – більше, ніж у інших азотних добривах (крім NH_3). Азот карбаміду легко засвоюється рослинами. Як добриво карбамід має переваги перед нітратом амонію – він містить більше азоту, невибухонебезпечний, повільніше вимивається з ґрунту, менш гігроскопічний і не так сильно злежується, що дозволяє здійснювати безтарні перевезення гранульованого продукту. Гігроскопічна точка карбаміду при 20 °С дорівнює 80 %. Собівартість азоту в карбаміді близька до собівартості азоту в нітраті амонію, а за випуску великих заводів менше такої.

У ґрунті карбамід спочатку амоніфікується, перетворюючись під дією вологи на карбонат амонію, що надає нейтралізуючу дію на кислий ґрунт. Але далі іон амонію нітрифікується, що призводить до підкислення ґрунту. Тому карбамід слід віднести до добрив з невеликою фізіологічною кислотністю.

Становлять інтерес карбамідоформальдегідні (сечовино-формальдегідні) добрива як такі, що повільно віддають азот, а також карбамідокротонові та інші полімерні композиції на основі карбаміду. Такі добрива дають змогу створити в ґрунті запас поживного азоту.

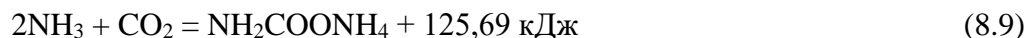
Шкідливою домішкою в карбаміді, який застосовують як добриво, є біурет, який токсичний для рослин, особливо в разі їхнього позакореневого підживлення розчином карбаміду (можливий опік листя за вмісту біурету понад 0,25 %). При внесенні твердого карбаміду в ґрунт вміст біурету в ньому може бути дещо більшим.

Карбамід використовують також як протеїнову добавку до кормів, що містять багато вуглеводів і мало білків; ним можна замінити 25 – 30 % білка в кормовому раціоні.

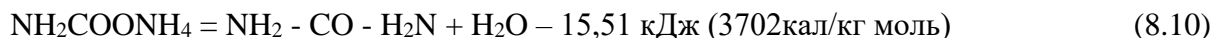
Згідно з ДСТУ 2081-75 гранульований і кристалічний карбамід марки А вищої та першої категорії, який застосовують у промисловості для приготування штучних смол, пластичних мас, клеїв, лаків, фармацевтичних препаратів, гербіцидів і у тваринництві, повинен містити відповідно не менше ніж 46,3 і 46,2 % N, не більш як 0,6 і 0,9 % біурета, 0,2 і 0,3 % H₂O, яку визначають методом сушіння; у призначеному для тваринництва допускається до 3 % біурета. Гранулометричний склад продукту не нормується. Для використання як добрива випускають карбамід марки Б. Він повинен містити не менше 46,0 % N і не більше 0,9 % біурету і 0,25 % вологи; розмір гранул: 1 – 4 мм – не менше 94 %, менше 1 мм – не більше 5 %. Гарантійний термін зберігання насипом (без тари) – 6 міс (без злежування).

Виробництво карбаміду полягає у взаємодії NH₃ і CO₂ за 150 – 220 °С, 7 – 100 МПа, у дистиляції продуктів синтезу (плаву) і в переробці одержуваних розчинів у готовий продукт.

При синтезі карбаміду протікають такі основні оборотні реакції: спочатку отримують карбамат амонію:



який потім відщеплює воду і перетворюється на карбамід:



Процес протікає з утворенням двох фаз: газоподібної (NH₃, CO₂, H₂O) і рідкої, що складається з розплавлених і розчинених компонентів (аміаку, карбамату амонію, карбаміду, вуглеамонійних солей) і води. Карбамід утворюється переважно в рідкій фазі, тобто з розплавленого карбамату амонію. Твердий карбамат амонію під час нагрівання відщеплює воду дуже повільно. На рисунку 8.2 наведено діаграму стану системи карбамід – карбамат амонію – аміак. На ній обмежені три поля кристалізації – (NH₂)₂CO, (NH₂)₂CO–NH₃ і NH₂COONH₄ – і ділянка розшарування, в якій система складається з двох трикомпонентних рідин, що не змішуються; точки складів цих рідин розташовані на перетинах відповідної ізотерми з кривою, яка обмежує ділянку розшарування.

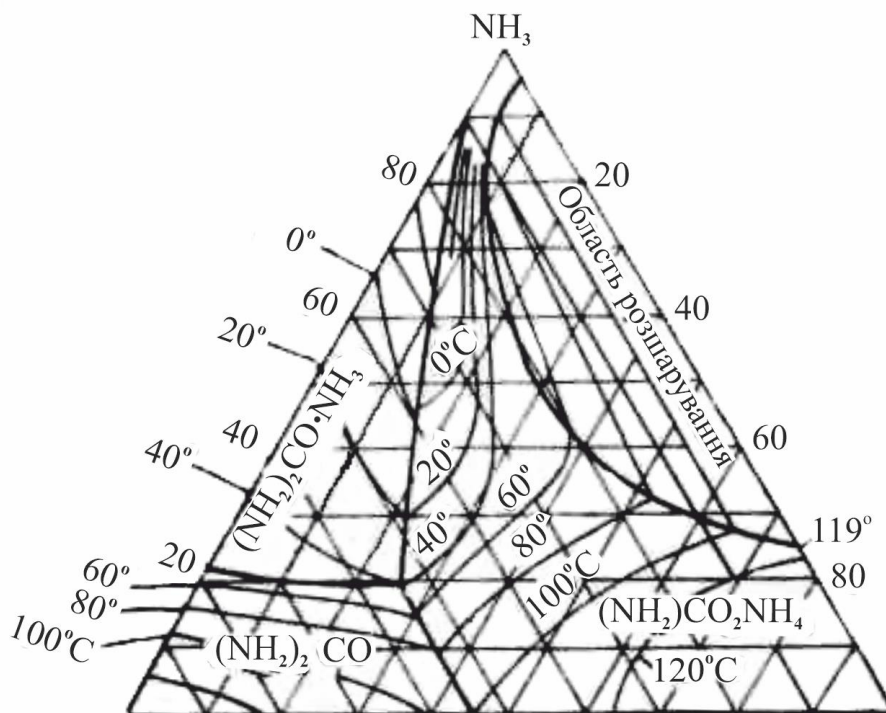


Рисунок 8.2 – Діаграма стану системи карбамід–карбамат амонію–амоніак

Карбамат амонію за 150 – 220 °С розкладається на амоніак і карбон (II) оксид. Для придушення цього процесу синтез карбаміду ведуть під високим тиском.

8.2. Експериментальна частина

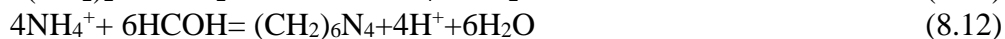
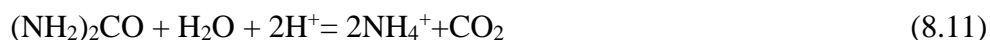
8.2.1. Порядок проведення роботи (Методи контролю)

В отриманому у викладача добриві визначити масову частку азоту в карбаміді в перерахунку на суху речовину за методичною інструкцією № 1, масову частку біурету зі змішаним розчином і масову частку вільного аміаку.

Методична інструкція №1

Визначення масової частки азоту в карбаміді в перерахунку на суху речовину

Метод ґрунтується на гідролізі амідного азоту до амонійного під час кип'ятіння з концентрованою сірчаною кислотою з подальшою взаємодією його з формальдегідом і титруванням кислоти, що виділилася, гідроокисом натрію



8.2.2. Засоби вимірювання, допоміжні пристрої та реактиви

Реактиви

1. Кислота сірчана, х.ч., концентрована, розчин молярної концентрації $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/дм³;
2. Натрію гідроксид, х.ч., розчини молярними концентраціями $C(\text{NaOH}) = 0,1; 0,5$ або 1 моль/дм³;
3. Калій фталевокислий кислий за НД, ч.д.а. або кислота бурштинова, х.ч. перекристалізована, або кислота щавлева.
4. Фенолфталеїн (індикатор), приготований, спиртовий розчин із масовою часткою $0,1 \%$.
5. Метилловий червоний (індикатор), спиртовий розчин із масовою часткою $0,2 \%$, приготований під час нагрівання.
6. Тимолфталеїн, ч.д.а. (індикатор).
7. Формалін, водний розчин із масовою часткою 25% .
8. Спирт етиловий ректифікований технічний.
9. Вода дистильована.

Допоміжні пристрої

1. Бюретки місткістю 25 і 50 см³.
2. Циліндри $1-10; 1(3)-50$.
3. Піпетки місткістю $5, 10, 25$ см³. Секундомір будь-якого типу.
4. Ваги лабораторні загального призначення модель ВЛР-200 або ваги іншого типу з межею зважування 200 г, ціною найменшої похибки не більше $1-10$ г, не нижче 2-го класу точності.
5. Набір гір Г-2-210.
6. Колба Кн-2-250-34 ТХС.
7. Промивалка будь-якого типу.
8. Крапельниця 3-7/11 ТХС.
9. Електроплитка або колбонагрівач.
10. Азбест.
11. Шпатель 2(3) або ложка 2(3).

8.2.3. Підготовка до аналізу

Визначення коефіцієнта поправки для молярної концентрації розчину гідроксиду натрію.

При визначенні коефіцієнта поправки для молярної концентрації розчину гідроксиду натрію $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ наважку бурштинової кислоти масою $0,15 - 0,25$ г або кислого фталєво-кислого калію масою $0,5$ г (результат зважування записують з точністю до четвертого десяткового знаку) поміщають у конічну колбу місткістю 250 см³ і розчиняють у 50 см³ дистильованої води, розчин бурштинової кислоти нагрівають до кипіння. Потім додають $2 - 3$ краплі розчину фенолфталеїну і титрують розчином гідроксиду натрію до появи рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1 хв. Дійсну молярну концентрацію розчину гідроксиду натрію, моль/дм³, обчислюють за формулою:

$$C_0 = \frac{m_0 \cdot 1000}{M \cdot V_0} \quad (8.13)$$

де:

m_0 – маса наважки установчої речовини, г;

M – молярна маса еквіваленту установчої речовини, г/моль;

V_0 – об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування наважки, см³.

Коефіцієнт поправки K обчислюють за формулою:

$$K = \frac{C_0}{0,1} \quad (8.14)$$

де:

C_0 – дійсна молярна концентрація розчину гідроксиду натрію, моль/дм³,

(0,1 моль/дм³ – номінальна молярна концентрація розчину гідроксиду натрію);

Аналогічно визначають коефіцієнти поправки для молярних концентрацій розчинів гідроксиду натрію $C(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/дм³ та $C(\text{NaOH}) = 1$ моль/дм³, збільшивши наважку установчої речовини пропорційно концентрації.

Розчин формаліну перед використанням нейтралізують за фенолфталеїном до слабо-рожевого забарвлення.

Приготування розчину змішаного індикатора

Змішаний індикатор (рН переходу забарвлення 9,6) готують у такий спосіб: наважки препаратів фенолфталеїну і тимолфталеїну масою 0,5 г кожна (результати зважування записують з точністю до другого десяткового знаку) розчиняють у 100 см³ етилового спирту.

8.2.4. Проведення аналізу

Масу наважки добрива встановлюють від 1 до 2,5 г залежно від масової частки азоту в добриві (результат зважування записують із точністю до четвертого десяткового знаку). Наважку аналізованої проби поміщають у конічну колбу місткістю 250 см³ (під час аналізу рідких добрив 25 см³ продукту поміщають у мірну колбу місткістю 250 см³, доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки, відбирають піпеткою 10 см³ розчину та поміщають у конічну колбу місткістю 250 см³) і додають 5 – 10 см³ концентрованої сірчаної кислоти.

Вміст колби перемішують і обережно нагрівають на електроплитці (з листом азбесту) до припинення бурхливого виділення бульбашок вуглекислого газу. Потім нагрівають до кипіння і кип'ятять до повного припинення виділення окремих бульбашок вуглекислого газу і появи білих парів сірчаної кислоти, нагрівають ще 10 хвилин, після чого вміст колби охолоджують до температури навколишнього повітря.

Після охолодження в колбу обережно доливають 50 см³ дистильованої води, додають 1 – 2 краплі індикатора метилового червоного і нейтралізують надлишок кислоти розчином гідроксиду натрію молярної концентрації $C(\text{NaOH}) = 5$ моль/дм³ до переходу рожевого забарвлення розчину в жовте, а потім по краплях додають розчин сірчаної кислоти молярної концентрації $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/дм³ до появи рожевого відтінку.

До охолодженого до температури навколишнього повітря нейтралізованого розчину додають 20 – 40 см³ розчину формаліну з масовою часткою 25 %, 5 крапель змішаного індикатора з рН 9,6 і через 1 – 2 хвилини титрують кислоту, що виділилася, розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією 0, 5 або 1 моль/дм³ до зміни рожевого забарвлення через жовте до слабо-рожевого, після чого розчин дотитрують розчином гідроксиду натрію молярної концентрації $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ до появи малинового забарвлення, що не зникає протягом 1 – 1,5 хвилин.

8.3. Оброблення результатів експерименту

Сумарну масову частку азоту, %, обчислюють за формулою:

$$x = \frac{\left(V \cdot K_1 + \frac{V_1 \cdot C}{C_1} \cdot K \right) \cdot C_1 \cdot 14 \cdot 100}{m \cdot 1000} \quad (8.15)$$

Сумарну масову частку азоту в рідких добривах, %, обчислюють за формулою:

$$x' = \frac{\left(V \cdot K_1 + \frac{V_1 \cdot C}{C_1} \cdot K \right) \cdot C_1 \cdot 14 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot \rho \cdot 10 \cdot 1000} \quad (8.16)$$

де:

V – об'єм розчину гідроксиду натрію молярної концентрації $C(\text{NaOH}) = 0,5$ або 1 моль/дм³, витрачений на титрування, см³;

C – номінальна молярна концентрація розчину гідроксиду натрію $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³;

V_1 – об'єм розчину гідроксиду натрію молярної концентрації $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³, витрачений на дотитрування, см³;

K_1 – коефіцієнт поправки для молярної концентрації розчину гідроксиду натрію $C(\text{NaOH}) = 0,5$ або 1 моль/дм³;

K – коефіцієнт поправки для молярної концентрації розчину гідроксиду натрію $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³;

C_1 – номінальна молярна концентрація розчину гідроксиду натрію $C(\text{NaOH}) = 0,5$ або $0,1$ моль/дм³;

14 – молярна маса еквівалента азоту, г/моль;

m – маса наважки добрива, г;

ρ – густина рідких добрив за 20 °С (визначається в стандартах на рідкі добрива), г/см³.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, абсолютна розбіжність між якими не перевищує допустимої розбіжності, що дорівнює $0,2$ % за довірчої ймовірності $P = 0,95$ (для масових часток азоту $40,5 - 46,0$ %).

8.4. Контрольні запитання

1. Основні фізичні та хімічні властивості карбаміду.
2. Які області використання карбаміду?
3. Що таке шкідлива домішка в карбаміді?
4. Які марки карбаміду виробляються промисловістю?
5. В чому сенс виробництва карбаміду?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: підруч. для студентів вищих навч. закл. / [Лобойко О.Я., Товажнянський Л.Л., Слабун І.О. та ін.], за ред. проф. О.Я. Лобойка і проф. Л.Л.Товажнянського. – Х.: НТУ "ХПІ", 2001. – 512 с.
2. Загальна хімічна технологія: [підруч. для студентів вищих навч. закл.] / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2005. – 552 с. Режим доступу: <https://www.twirpx.com/file/43833/>
3. Технология связанного азота / [В.И. Атрошенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]; под ред. акад. В.И. Атрошенко. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с.
4. Технологія зв'язаного азоту: підруч. для студентів вищих навч. закл. / [Л.Л.Товажнянський, О.Я.Лобойко, Г.І.Гринь та ін.]. – Х.: НТУ "ХПІ", 2007. – 536 с.
5. Технологія зв'язаного азоту. Навчальний посібник. / В.Я. Кожухар, Л.М. Ерайзер, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов, Л.В. Іванченко, С.П. Буга. – Одеса: "Сімекс-прінт", 2013 – 280 с.
6. Яворський В. Технологія сірки і сульфатної кислоти: [підруч. для студентів вищих навч. закл.] / Віктор Яворський. — Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2010. – 404 с.
7. Кожухар В.Я. Сульфатна кислота: [навч. посібник для студентів хіміко-технологічних спеціальностей] / Кожухарь В.Я., Іванченко Л.В., Шамшурін О.В., Попова І.М. – Одеса: "Сімекс-прінт", 2012 – 200 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой – [8-ое изд., перераб.]. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
9. Сода. Навчальний посібник. / В.Я. Кожухар, В.Г. Рябих, В.В. Брем, Л.В. Іванченко. – Одеса: "Сімекс-прінт", 2012 – 208 с.