

И. А. Махоткин, И. Ю. Сахаров, А. Ф. Махоткин,  
Ю. Н. Сахаров

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ АБСОРБЦИИ АММИАКА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

*Ключевые слова:* аммиачная селитра, абсорбция аммиака.

*Выполнено экспериментальное исследование процесса абсорбции аммиака азотной кислотой применительно к условиям производства аммиачной селитры. Показано, что в диапазоне концентрации  $HNO_3$  в растворе от 2 до 3% туман аммиачной селитры в газовой фазе практически не образуется.*

*Keywords:* ammonium nitrate, ammonia absorption.

*The experimental study of the absorption process of ammonia with nitric acid applied to the conditions of production of ammonium nitrate. It is shown that the concentration range of  $HNO_3$  in solution of from 2 to 3% ammonium nitrate mist in the gas phase is almost not formed.*

В производстве аммиачной селитры применяется способ абсорбции аммиака раствором азотной кислоты [1].

Недостатком действующих промышленных установок является высокая концентрация аммиака и азотной кислоты в газовых выбросах. Основной причиной высокой концентрации паров азотной кислоты является локальное пересыщение раствора азотной кислотой и связанная с этим десорбция паров азотной кислоты из жидкости в газовую фазу. По этой причине основная реакция нейтрализации протекает не только в жидкой, но и в газовой фазе.



Образующиеся в газовой фазе пары аммиачной селитры практически мгновенно превращаются в мелкие частицы тумана. При этом реакция (1) смещается вправо и происходит накопление тумана селитры в газовой фазе. Скорость химической реакции образования паров аммиачной селитры в газе описывается уравнением:

$$Q_{(NH_4NO_3)} = k \cdot P_{NH_3} \cdot P_{HNO_3} \quad (2)$$

где:  $P_{NH_3}$ ,  $P_{HNO_3}$  – давление аммиака и паров азотной кислоты в газовой фазе соответственно.

Скорость десорбции паров  $HNO_3$  в газовую фазу описывается уравнением:

$$Q_{NH_3} = \beta \cdot F \cdot (P_{HNO_3}^P - P_{HNO_3}) \quad (3)$$

где  $\beta$  – коэффициент массопередачи в газовой фазе;  $F$  – площадь поверхности контакта фаз;  $P_{NH_3}^P$ ,  $P_{HNO_3}^P$  – равновесная и текущая в газе упругость паров азотной кислоты.

Из уравнений (2), (3) видно, что для того, чтобы уменьшить скорость нежелательного процесса десорбции  $HNO_3$ , и скорость нежелательной химической реакции в газовой фазе необходимо уменьшить концентрацию азотной кислоты в жидкости.

Зависимость равновесного давления паров азотной кислоты в газовой фазе от концентрации

азотной кислоты в жидкости в общем виде имеет вид кривой, представленной в монографии В.И. Атрощенко [2].

Известно, что при уменьшении концентрации  $HNO_3$  в растворе давление паров  $HNO_3$  резко уменьшается. Следовательно, от качества перемешивания реакционного раствора в области ввода азотной кислоты зависит вероятность нежелательного процесса десорбции и нежелательной химической реакции в газовой фазе.

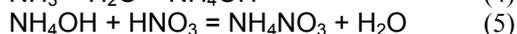
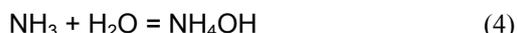
Следует отметить, что внутри действующего нейтрализатора температура раствора находится в пределах 115-125°C. При этой температуре входящий раствор азотной кислоты закипает, и равновесная упругость паров азотной кислоты стремится к максимальному значению. Поэтому внутри действующих аппаратов газофазная реакция (1) становится неизбежной. Критическая величина пересыщения газовой фазы по парам  $NH_4NO_3$  мала и пары  $NH_4NO_3$  мгновенно превращаются в аэрозоль. В связи с резким пересыщением газовой фазы парами  $NH_4NO_3$  происходит быстрое образование в объеме газа большого количества очень мелких частиц тумана. Размер частиц тумана таков, что они трудно улавливаются даже эффективными волокнистыми фильтрующими элементами. Следует отметить, что после прохождения газового потока через эффективный фильтр частицы тумана опять могут мгновенно образовываться, так как в газовой фазе присутствует смесь паров азотной кислоты и аммиака. Становится очевидным, что для минимизации процесса образования частиц мелкого тумана  $NH_4NO_3$  необходимо обеспечить не только среднюю минимальную концентрацию  $HNO_3$  в растворе, но и обеспечить ликвидацию локально высокой концентрации  $HNO_3$  в этом растворе.

Экспериментальное исследование, выполненное на модели барботажного аппарата, с проточной газовой фазой показало, что при концентрации  $HNO_3$  в растворе аммиачной селитры от 2 до 3% частицы тумана  $NH_4NO_3$  в газовой фазе практически не образуются. При этом туман практически не образуется как до, так и после волокнистых фильтров. Реакция (1) полностью протекает в жидкости. Следовательно, входящий

раствор  $\text{HNO}_3$  должен быть доведен предварительно перед нейтрализатором до концентрации около 3%, и лишь после этого введен в область взаимодействия газа с жидкостью. Последнее возможно на основе применения перед нейтрализатором отдельного смесителя жидкости, в котором происходит тщательное перемешивание циркулирующего горячего водного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с входящим водным раствором  $\text{HNO}_3$ . При этом горячий водный раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  должен циркулировать с помощью насоса через нейтрализатор и смеситель.

Следовательно, расход циркулирующей жидкости через нейтрализатор должен быть значительно больше расхода 50%-ой  $\text{HNO}_3$ , поступающей по материальному балансу абсорбции.

Возникает очевидный вопрос о том, как изменится при этом скорость химической реакции взаимодействия растворенного аммиака с азотной кислотой внутри нейтрализатора. Принято считать, что реакция протекает по стадиям и имеет вид:



Скорость суммарной химической реакции (6) описывается уравнением:

$$\frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dt} = k[\text{NH}_3] \cdot [\text{HNO}_3] \quad (7)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции в жидкости;  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{HNO}_3]$ ,  $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$  – концентрации соответствующих веществ в жидкости.

Известно, что при высокой температуре растворимость  $\text{NH}_3$  в водном растворе мала [3,4]. Следовательно, мала должна быть и концентрация азотной кислоты в растворе. При избытке азотной кислоты в растворе уравнение скорости химической реакции имеет вид:

$$\frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dt} = k[\text{NH}_3] \quad (8)$$

Следовательно, скорость химической реакции в жидкости будет лимитироваться скоростью стадии процесса абсорбции  $\text{NH}_3$ :

$$Q_{\text{NH}_3} = \beta \cdot F \cdot (P_{\text{NH}_3} - P_{\text{NH}_3}^P) \quad (9)$$

где  $\beta$  – коэффициент массопередачи в газовой фазе;  $F$  – площадь поверхности контакта фаз;  $P_{\text{NH}_3}$ ,  $P_{\text{NH}_3}^P$  – текущее и равновесное давление аммиака над жидкостью соответственно.

Выполненное экспериментальное исследование кинетики абсорбции аммиака на модели барботажного аппарата с проточной газовой фазой водным раствором смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  показало, что скорость абсорбции  $\text{NH}_3$  практически не зависит от концентрации азотной кислоты в жидкой фазе.

При этом уравнение скорости абсорбции  $\text{NH}_3$  имеет вид:

$$Q_{\text{NH}_3} = \beta \cdot F \cdot P_{\text{NH}_3} \quad (10)$$

В диапазоне концентрации  $\text{HNO}_3$  в жидкости выше 3% начинается процесс образования тумана в газе.

Из уравнения (10) видно, что для интенсификации абсорбции аммиака слабой азотной кислотой необходимы аппараты с высокой степенью турбулизации газовой фазы и высокоразвитой поверхностью контакта фаз. Учитывая то, что аммиак практически мгновенно реагирует на поверхности контакта фаз, то для интенсификации абсорбции аммиака необходимо быстрое обновление поверхности контакта фаз. Этим требованиям удовлетворяют аппараты вихревого типа [5].

Выполненное исследование позволило рассчитать и спроектировать принципиально новые вихревые аппараты для абсорбции аммиака азотной кислотой в условиях технологии производства аммиачной селитры. Аппараты рекомендованы к внедрению в производство на стадии абсорбции аммиака из сети предприятия и абсорбции аммиака из отходящих газов процесса дистилляции производства карбамида. Отличительной особенностью новых аппаратов является высокая производительность и низкое гидравлическое сопротивление.

## Литература

1. Технология аммиачной селитры. Под ред. докт. техн. наук проф. В. М. Олевского. – М. Химия 1978. – 312 с.
2. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты: Учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов. – Л.: Химия, 1970. – 494 с.
3. Извекова А. В., Махоткин И. А., Ковырзин Ю. В. Механизм и кинетика десорбции аммиака. Стр. 74 - 79. Вестник Казанского технологического университета №6. – Казань: Издательство Казанского Государственного Технологического университета 2009. – 422 с.
4. Извекова А. В., Махоткин И. А., Ковырзин Ю. В. Механизм и кинетика абсорбции аммиака. Стр. 94 - 99. Вестник Казанского технологического университета №6. – Казань: Издательство Казанского Государственного Технологического университета 2009. – 422 с.
5. А. Ф. Махоткин. Теоретические основы очистки газовых выбросов производства нитратов целлюлозы/ А. Ф. Махоткин. – Казань: Изд. – во Каз. гос. ун. – та, 2003.

© И. А. Махоткин – доц. каф. оборудования химических заводов КНИТУ, oxzkstu@kstu.ru; И. Ю. Сахаров – асп. той же кафедры, wisefellow@mail.ru; А. Ф. Махоткин - д-р техн. наук, проф., зав. каф. оборудования химических заводов КНИТУ; Ю. Н. Сахаров – н. с. КМИЦ «НТ» КНИТУ, usacharas@mail.ru