

A stylized, light-colored illustration of a plant with several leaves and a cluster of small, round buds or flowers, positioned on the left side of the slide against a dark brown background.

ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

**Выполнил студент 3 курса
Факультета химии и биологии
ТА КФУ им. Вернадского
Направление подготовки - Химия
группа АБ (А)
Бахиев Эмирэли**

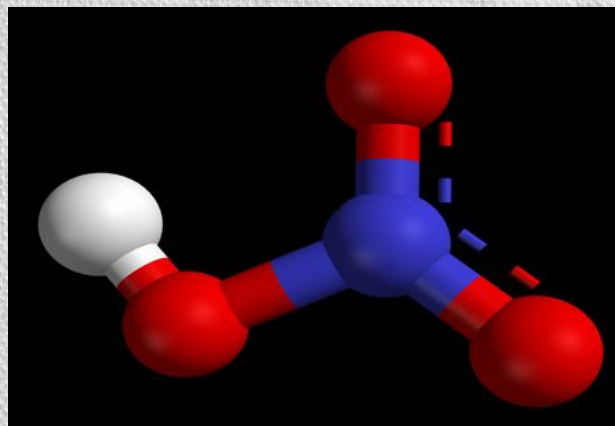
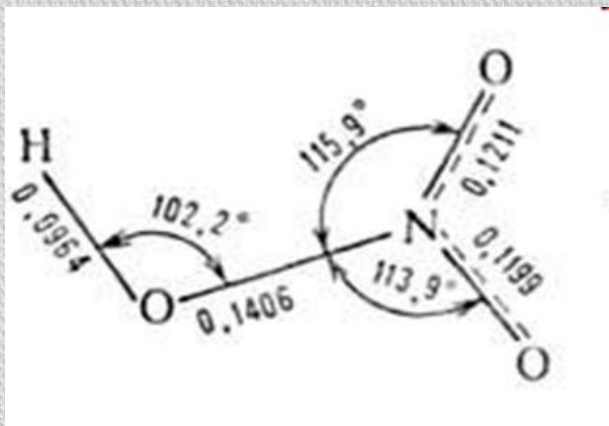
- **Азотная кислота (HNO_3), — сильная одноосновная кислота. Твёрдая азотная кислота образует две кристаллические модификации с моноклинной и ромбической решётками.**

Азотная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы. Образует с водой азеотропную смесь с концентрацией 68,4 % и $t_{\text{кип}} 120^\circ \text{C}$ при нормальном атмосферном давлении. Известны два твёрдых гидрата: моногидрат ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и тригидрат ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).



Физические и физико-химические свойства

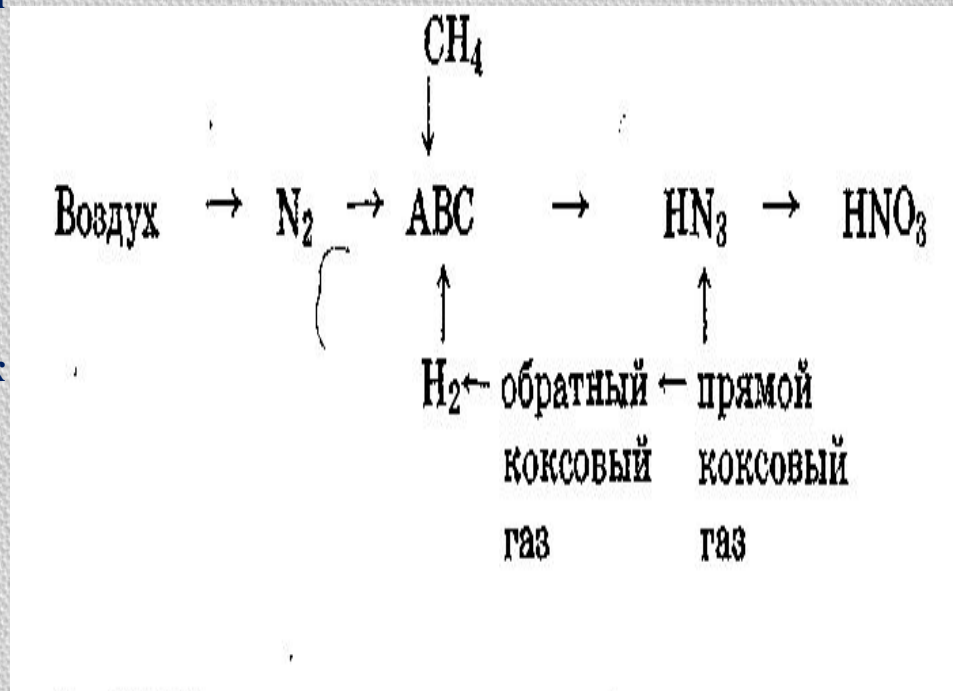
- Молекула имеет плоскую структуру



- азот в азотной кислоте четырёхвалентен, степень окисления +5.
- азотная кислота - бесцветная, дымящая на воздухе жидкость,
- концентрированная азотная кислота обычно окрашена в желтый цвет,
- (высококонцентрированная HNO₃ имеет обычно бурю окраску вследствие происходящего на свету процесса разложения:
 $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)
- температура плавления $-41,59^\circ\text{C}$,
- кипения $+82,6^\circ\text{C}$ с частичным разложением.
- растворимость азотной кислоты в воде неограниченна. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы. С водой образует азеотропную смесь.

Сырье для производства азотной кислоты

- В настоящее время в промышленных масштабах азотная кислота производится исключительно из аммиака. Поэтому структура сырья азотнокислотного производства совпадает со структурой сырья для производства аммиака.
- Основную массу азотной кислоты производят из синтетического аммиака, получаемого на основе конверсии природного газа. Аммиак, поступающий из цеха синтеза, содержит катализаторную пыль и пары компрессорного масла, являющиеся каталитическими ядами на стадии окисления аммиака. Поэтому аммиак подвергается тщательной очистке фильтрованием через матерчатые и керамические (поролитовые) фильтры и промывкой жидким аммиаком. Аналогично очищают от механических и химических примесей воздух, который поступает в цех через заборную трубу, устанавливаемую как правило, вдали от территории предприятия. Для очистки воздуха используются орошаемые водой скрубберы и матерчатые двухступенчатые фильтры.



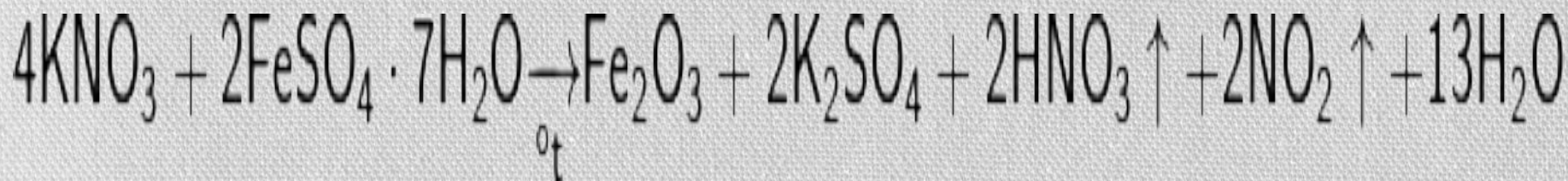
Характеристика целевого продукта

- Безводная азотная кислота HNO_3 представляет тяжелую бесцветную жидкость, пл. 1,52 (при 15 °С), дымящую на воздухе. Она замерзает при -41 и кипит при 86 °С. Кипение кислоты сопровождается частичным разложением:
- $4\text{HNO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 - 259,7 \text{ кДж}$
- Выделяющийся диоксид азота, растворяясь в кислоте, окрашивает ее в желтый или красный (в зависимости от количества NO_2) цвет. С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях. Выделение теплоты при разбавлении азотной кислоты водой свидетельствует об образовании гидратов ($\text{HNO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$).
- Азотная кислота – сильный окислитель. Металлы, за исключением Pt, Rh, Ir, Au, переводятся концентрированной азотной кислотой в соответствующие оксиды. Если последние растворимы в азотной кислоте, то образуются нитраты.

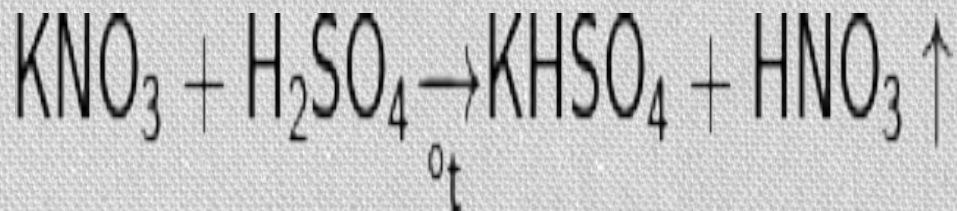
- - Это вещество было описано арабским химиком в VIII веке Джабиром ибн Хайяном (Гебер) в его труде «Ямщик мудрости», а с XV века это вещество добывалось для производственных целей.
- - Благодаря этому веществу русский учёный В.Ф. Петрушевский в 1866 году впервые получил динамит.
- - Это вещество – прародитель большинства взрывчатых веществ (например, тротила, или тола).
- - Это вещество является компонентом ракетного топлива, его использовали для двигателя первого в мире советского реактивного самолёта БИ – 1.
- - Это вещество в смеси с соляной кислотой растворяет платину и золото, признанное «царём» металлов. Сама смесь, состоящая из 1-ого объёма этого вещества и 3-ёх объёмов соляной кислоты, называется «царской водкой».



- **Впервые азотную кислоту получили алхимики, нагревая смесь селитры и железного купороса:**



- **Чистую азотную кислоту получил впервые Иоганн Рудольф Глаубер, действуя на селитру концентрированной серной кислотой:**



- **Дальнейшей дистилляцией может быть получена т. н. «дымящая азотная кислота», практически не содержащая воды.**

Методы получения азотной кислоты

- Первый завод по производству HNO_3 из аммиака коксохимического производства был пущен в России в 1916 г. В 1928 г. было освоено производство азотной кислоты из синтетического аммиака.
- Различают производство слабой (разбавленной) азотной кислоты и производство концентрированной азотной кислоты.
- Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трех стадий:
 - 1) конверсии аммиака с целью получения оксида азота
 - $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
 - 2) окисления оксида азота до диоксида азота
 - $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
 - 3) абсорбции оксидов азота водой
 - $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$
- Суммарная реакция образования азотной кислоты выражается
 - $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Способы получения HNO_3

1. 13 век - нагреванием калиевой селитры с квасцами, железным купоросом и глиной.
2. 17 век - нагревание калиевой селитры с конц. серной кислотой: $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{KHSO}_4$
3. 20 век - каталитическое окислении аммиака кислородом воздуха.



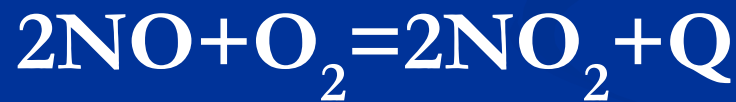
Химические реакции

Основные стадии производства азотной кислоты
из аммиака:

1) окисление аммиака:



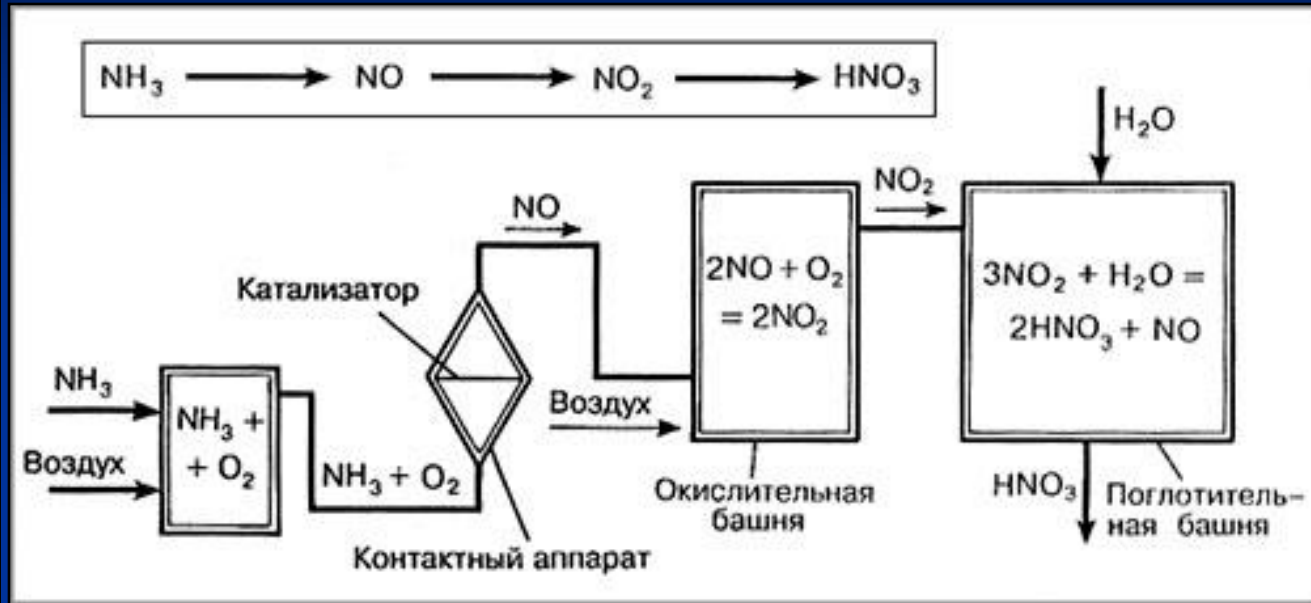
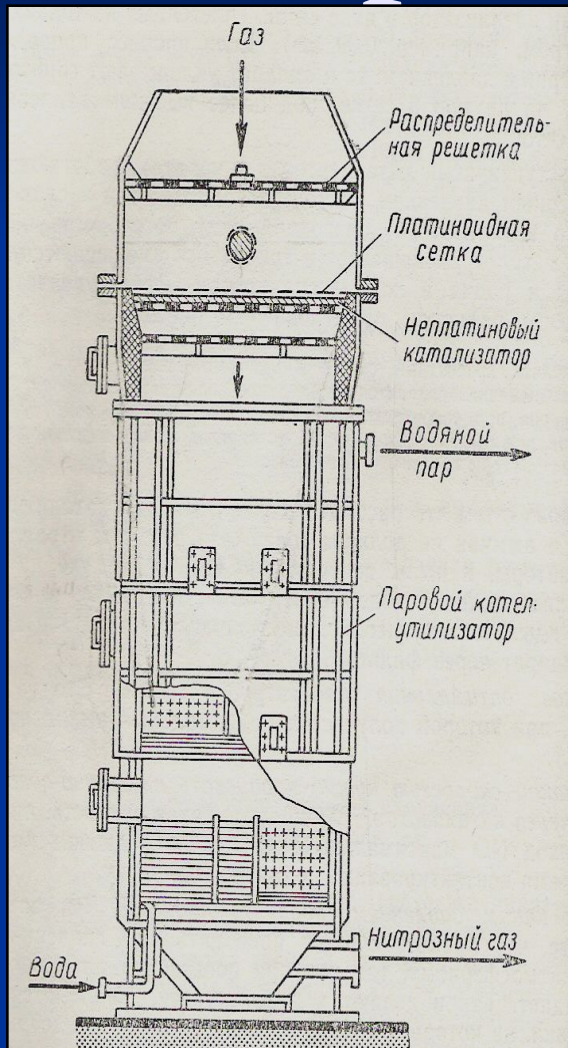
2) окисление оксида азота NO:



3) взаимодействие оксида азота NO₂ с водой:



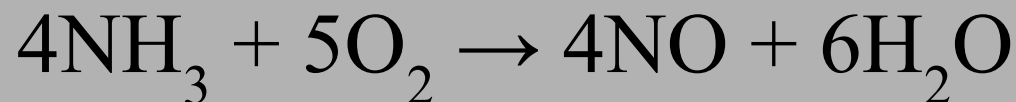
Устройство и принцип производства HNO_3



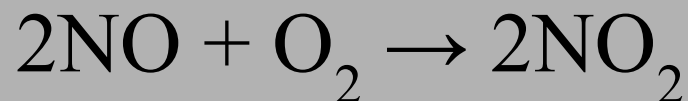
Контактный аппарат для окисления аммиака на двухступенчатом катализаторе с паровым котлом-утилизатором.

Процесс производства разбавленной азотной кислоты

1. конверсии аммиака с целью получения оксида азота



2. окисления оксида азота до диоксида азота



3. абсорбции оксидов азота водой при избытке кислорода



Основные способы получения

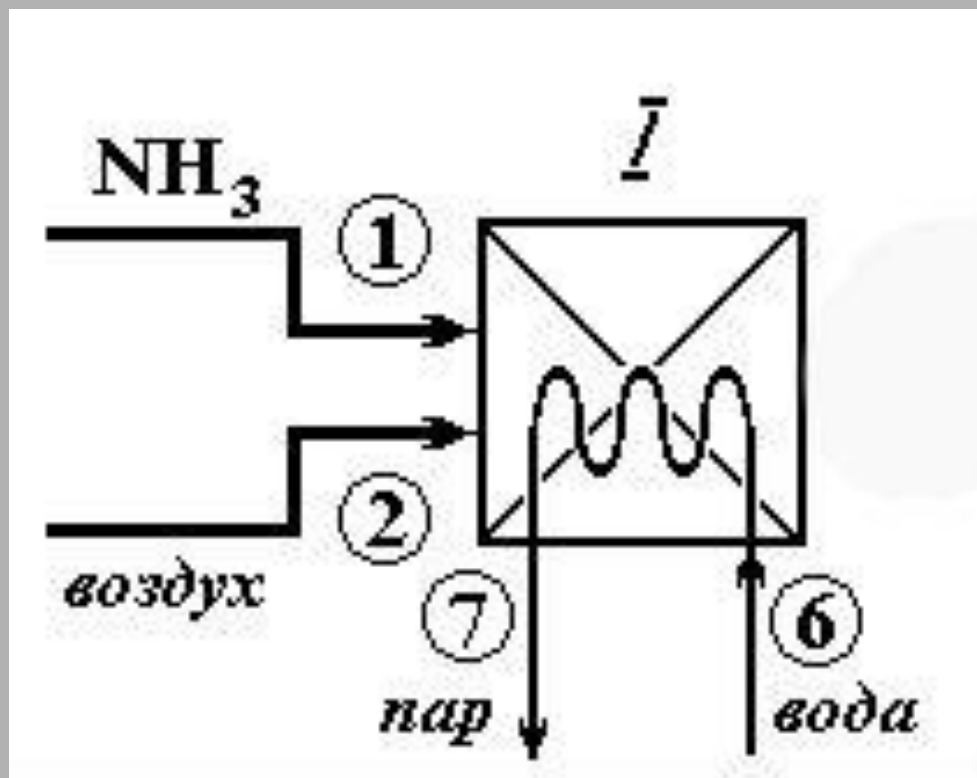
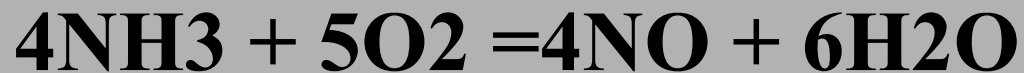
концентрированной азотной кислоты

1. Ректификация тройных смесей, содержащих азотную кислоту, воду и водоотнимающие вещества (обычно серная кислота или нитрат магния). В результате получают пары 100% азотной кислоты и водные растворы водоотнимающего агента
2. Способ, основанный на реакции:

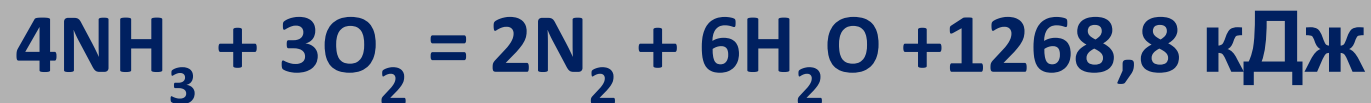
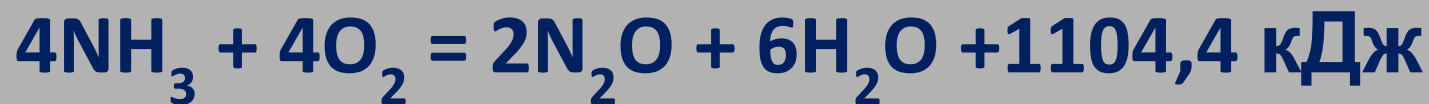


При давлении около 5МПА и использовании чистого кислорода образуется 97-98% азотная кислота.

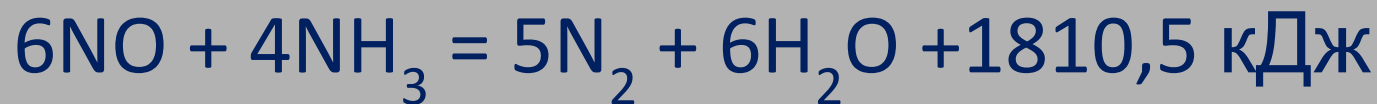
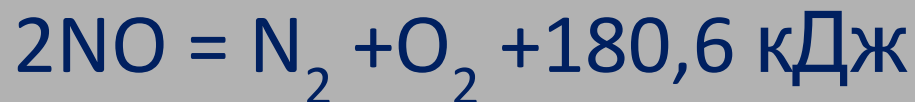
1 стадия получения азотной кислоты



Основные реакции, протекающие при окислении аммиака



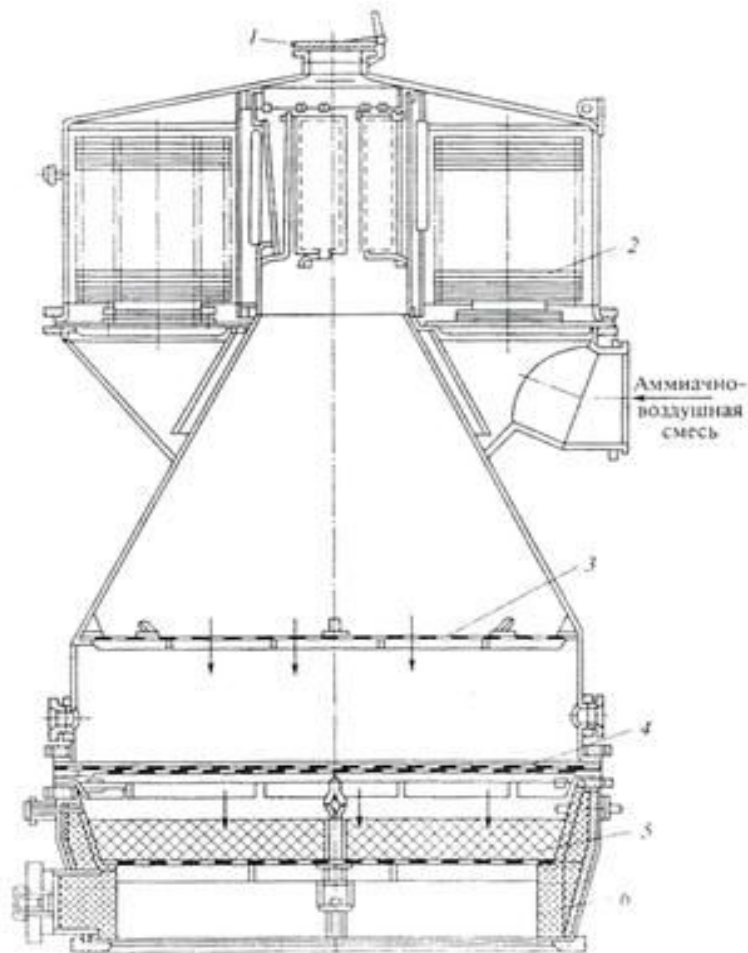
Побочные реакции, протекающие при окислении аммиака



Оптимальные условия окисления аммиака

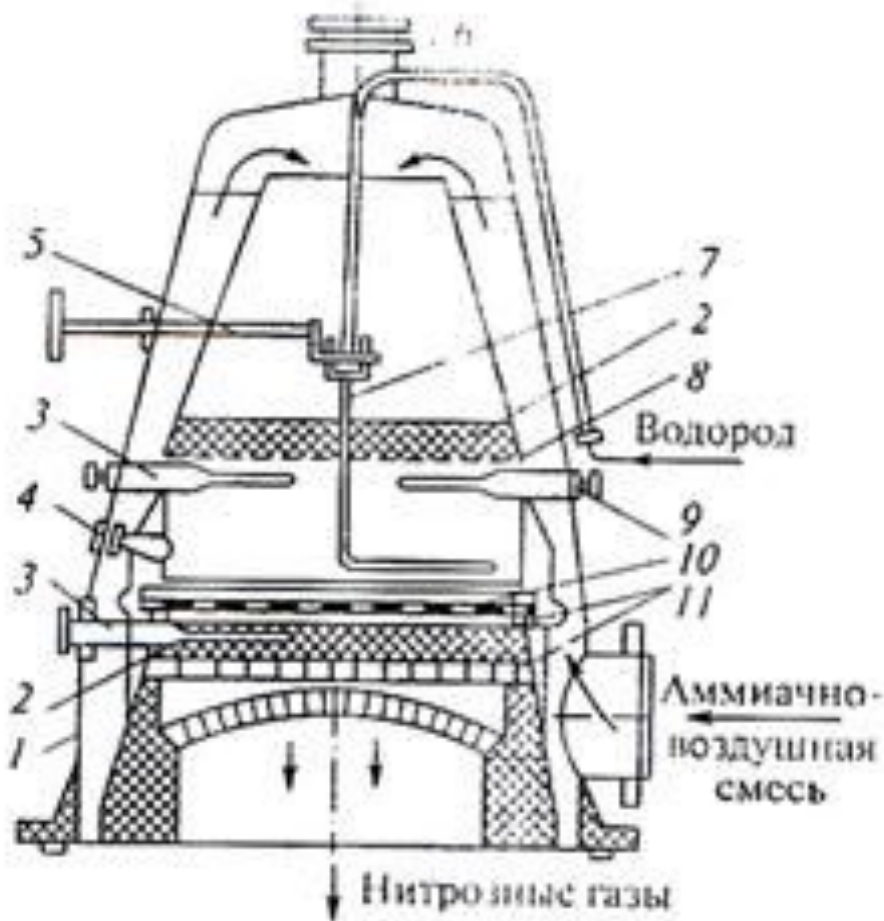
- температура
- давление
- содержание аммиака в смеси
- влияние примесей
- время контактирования
- смешение аммиака с воздухом

Устройство контактного аппарата для окисления аммиака

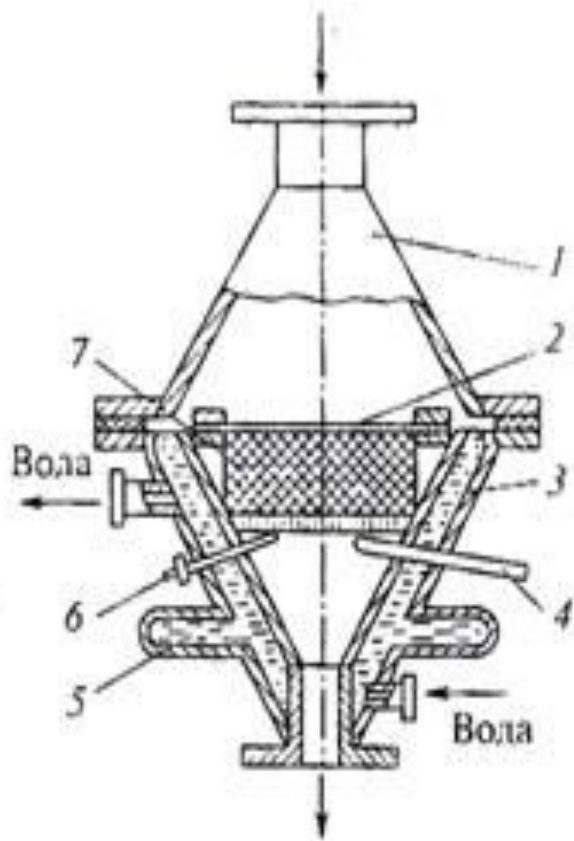


Контактный аппарат, совмещенный с картонным фильтром. 1- аварийная мембрана, 2- картонные фильтры, 3- распределительная решетка, 4- катализаторные сетки, 5- слой колец, 6- жаростойкая футеровка

Устройство контактного аппарата для окисления аммиака под высоким давлением



Контактный аппарат, работающий под давлением 0,716 МПа. 1- корпус, 2- кольца Рашига, 3- термомпары, 4- смотровое окно, 5- поворотный механизм, 6- взрывная пластина, 7- трубка для разогрева катализатора, 8- распределительная решетка, 9- пробоотборник, 10- катализаторные сетки, 11- колосники.



Контактный аппарат с двухступенчатым катализатором, работающий под давлением 0,54 МПа: 1- верхний конус, 2- платиновые сетки, 3- нижний конус, 4- трубка для отбора проб, 5- водяная рубашка, 6- термопара, 7- неплатиновый катализатор.

Применение

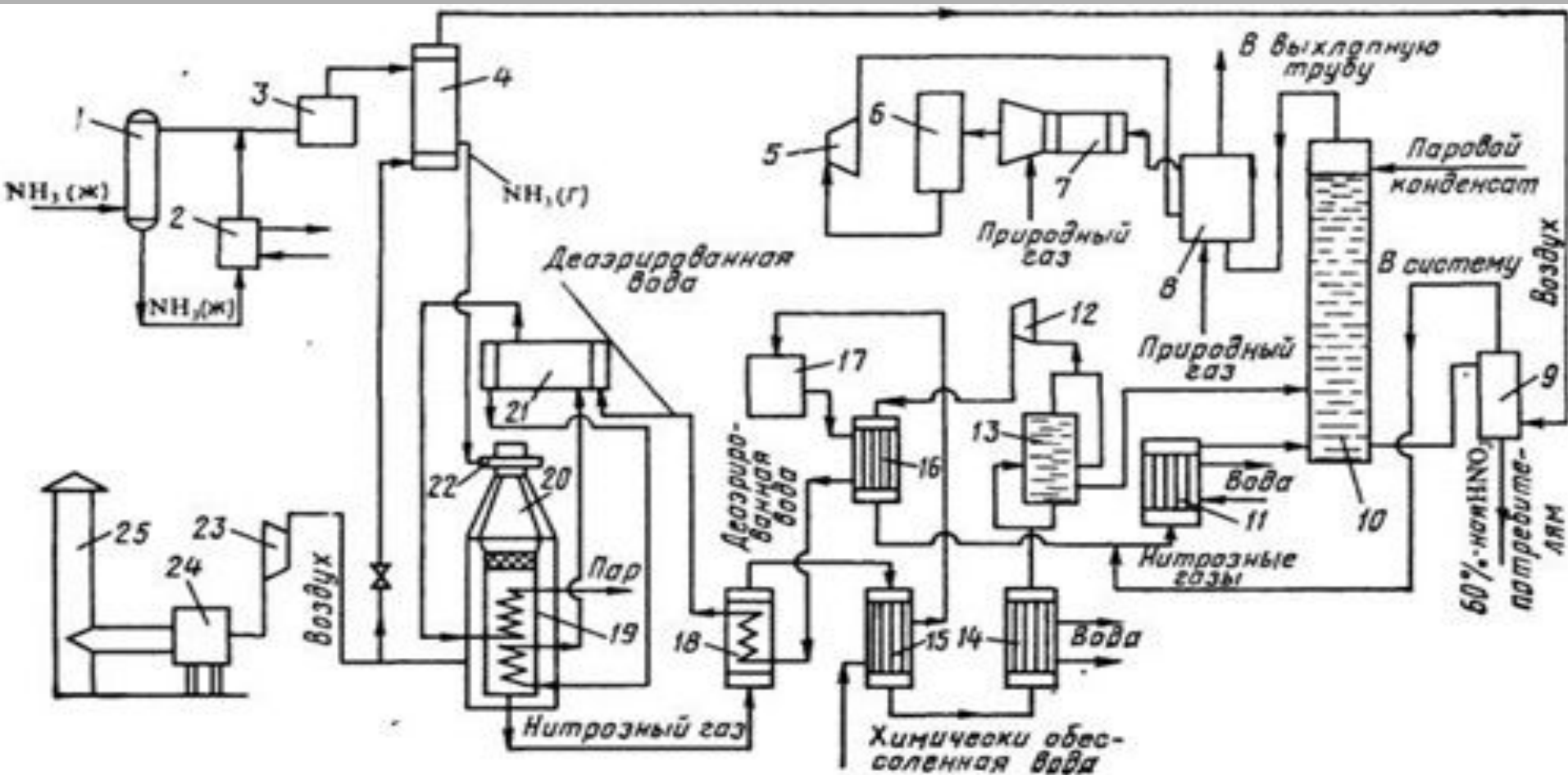
в производстве минеральных удобрений;
в военной промышленности (дымящая — в производстве взрывчатых веществ, как окислитель ракетного топлива, разбавленная — в синтезе различных веществ, в том числе отравляющих);
крайне редко в фотографии — разбавленная — подкисление некоторых тонирующих растворов[3];
в станковой графике — для травления печатных форм (офортных досок, цинкографических типографских форм и магниевых клише).
в производстве красителей и лекарств (нитроглицерин)
в ювелирном деле — основной способ определения золота в золотом сплаве



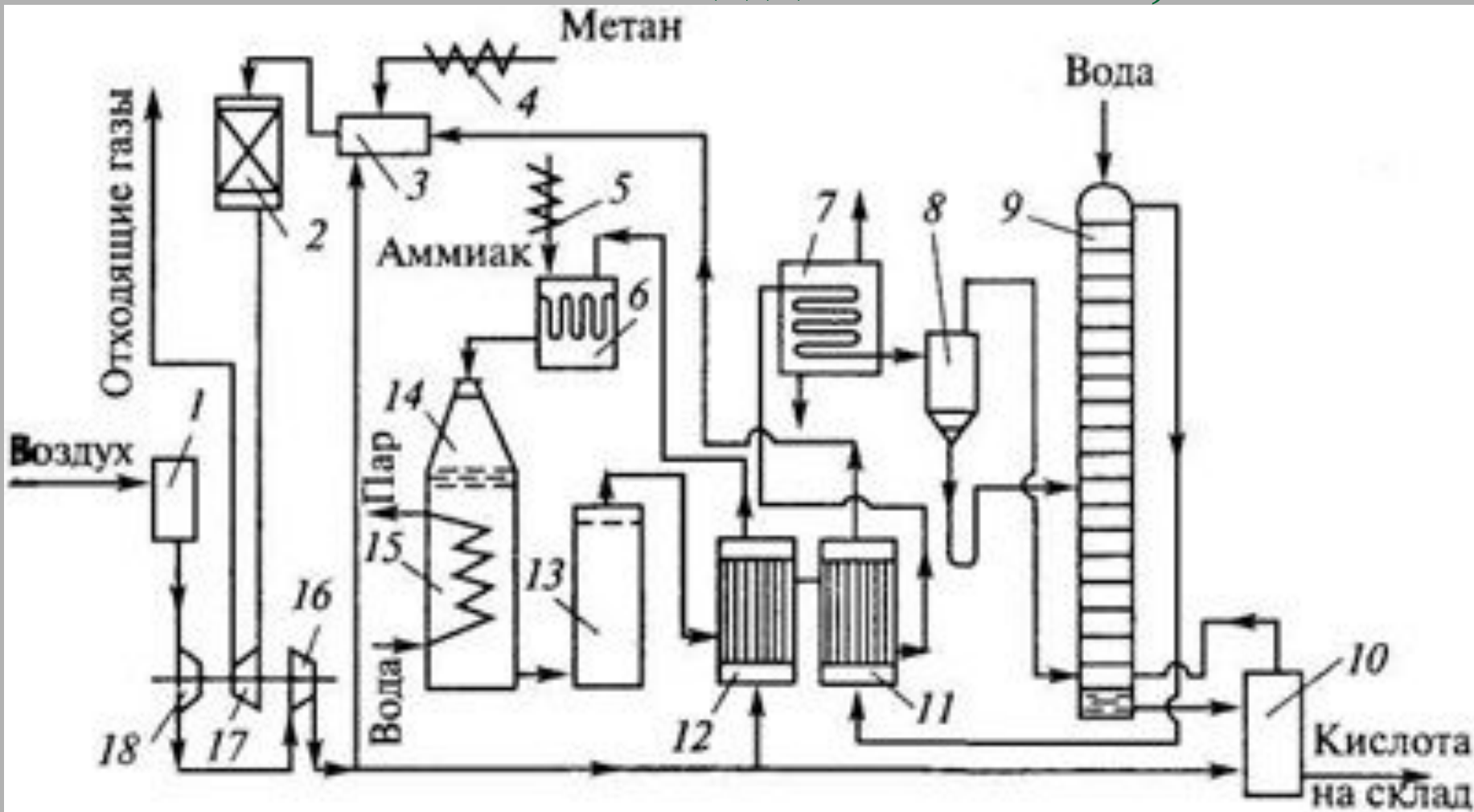
Производство азотной кислоты по схеме АК-72

- положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов под давлением 0,42 - 0,47 МПа
- абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1 - 1,26 МПа
- продукция выпускается в виде 60%-ной HNO_3

Технологическая схема производства азотной кислоты АК-72



Технологическая схема производства азотной кислоты под давлением 0,7 МПа



Оптимальные условия окисления оксида азота (IV)



При понижении температуры и повышении давления газа равновесие реакции смещается вправо.

Перспективы развития азотно-кислотного производства

Исключительное значение азотной кислоты для многих отраслей народного хозяйства и оборонной техники и большие объёмы производства обусловили интенсивную разработку эффективных и экономически выгодных направлений совершенствования азотно-кислотного производства.

Общие научные принципы

- Использование теплоты химических реакций
- Теплообмен, утилизация теплоты реакций
- Защита окружающей среды и человека
- Автоматизация вредных производств, герметизация аппаратов, утилизация отходов, нейтрализация выбросов в атмосферу
- Механизация и автоматизация производства
- Принцип непрерывности
- Механизация и автоматизация производства

Экологические проблемы азотно-кислотного производства

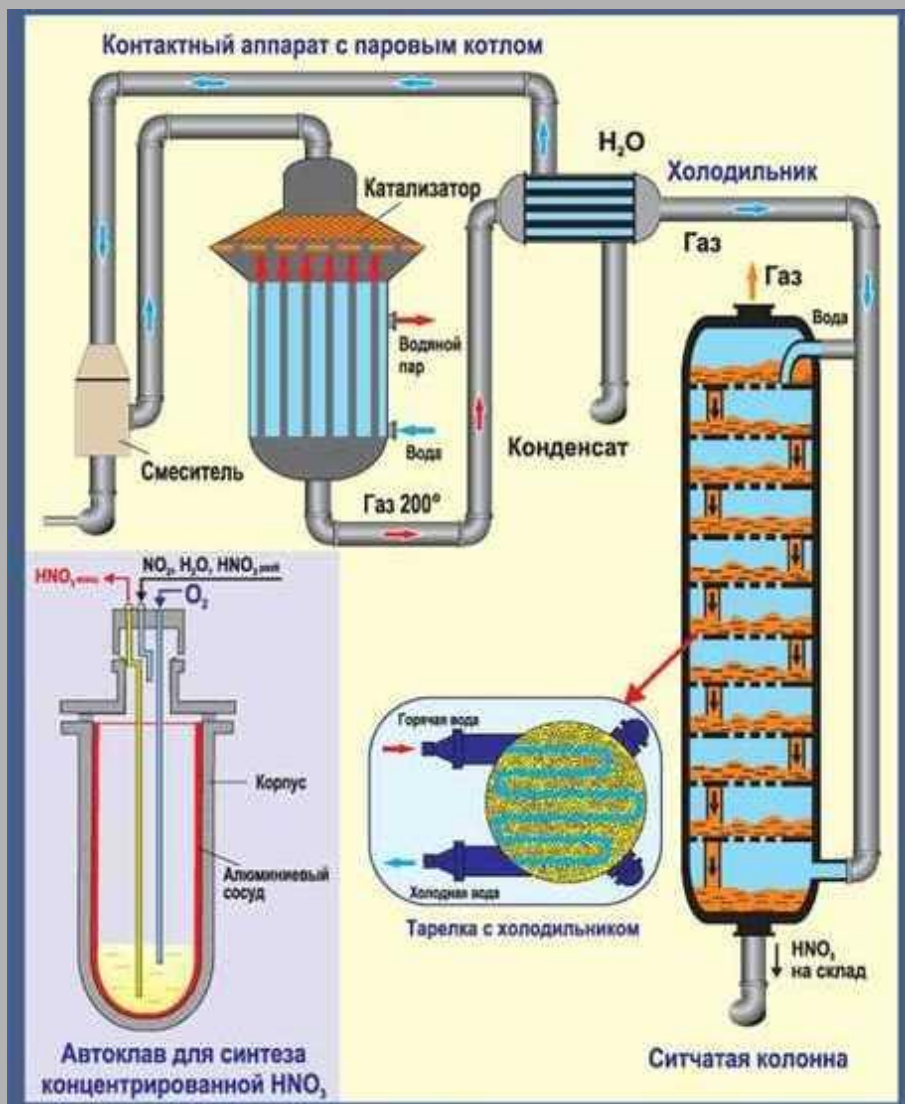
Решения:

- Применение соответствующих материалов для изготовления аппаратуры, коммуникаций, соединений, вентиляей, задвижек, прокладок, сальников.
- Тщательный монтаж аппаратуры, точная пригонка всех частей, герметичность соединений.
- Защита всех керамиковых и в особенности стеклянных частей от механических повреждений.
- При эксплуатации должен осуществляться тщательный надзор за неисправностью всех частей аппаратуры.

Центральная заводская лаборатория

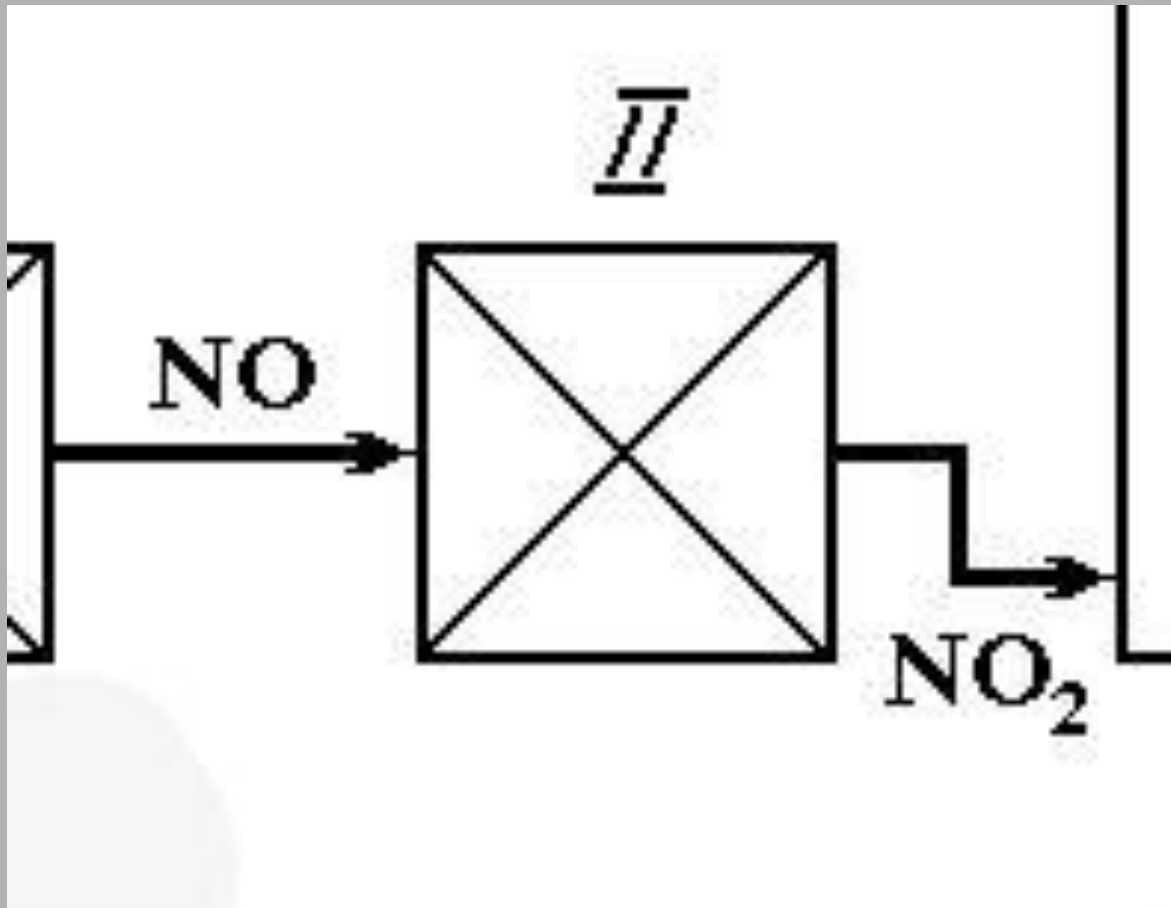


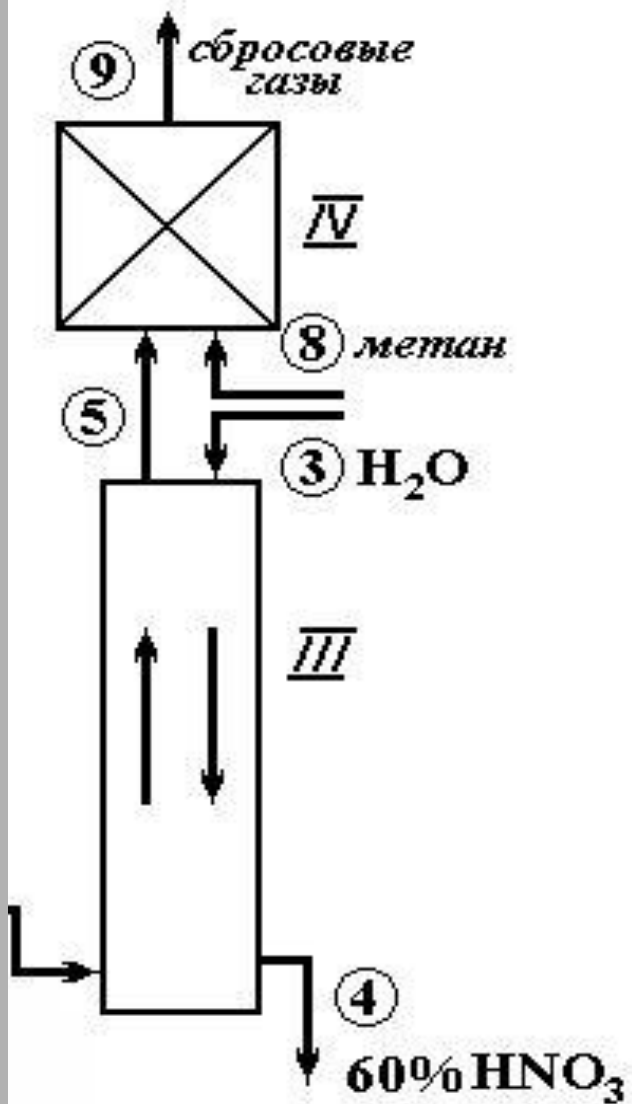
Производство азотной кислоты



Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот и по объему производства занимает второе место после серной кислоты. Она образует растворимые в воде соли (нитраты), обладает нитрующим и окисляющим действием по отношению органических соединений в концентрированном виде пассивирует черные металлы. Все это обусловило широкое использование азотной кислоты в народном хозяйстве и оборонной технике.

2 стадия получения азотной кислоты





3 стадии получения азотной кислоты



Оптимальные условия окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV)

- При температурах ниже 1000°C равновесие почти полностью сдвинуто в сторону образования оксида азота (IV).
- При повышении температуры оно сдвигается влево и выше 700°C образования оксида азота (IV) практически не происходит. Так как нитрозные газы выходят из реактора при температуре около 800°C , в них оксид азота практически отсутствует.
- Для превращения оксида азота (II) в оксид азота (IV) газы необходимо охладить ниже 100°C .

Способ обнаружения нитрат – ионов



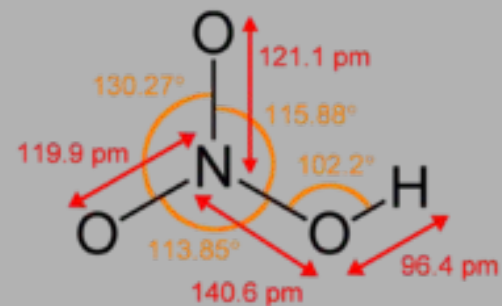
Отдел реализации готовой продукции



Полученная продукция

Чистая азотная кислота – бесцветная дымящая жидкость с резким раздражающим запахом.

Концентрированная азотная кислота обычно окрашена в желтый цвет. Такой цвет придает ей оксид азота (IV), который образуется вследствие частичного разложения азотной кислоты и растворяется в ней.



Пути увеличения выхода продукции

Единственным путем получения больших выходов
НО является увеличение скорости основной
реакции по отношению к побочным.

В соответствии с уравнением Аррениуса увеличение
константы скорости можно добиться с помощью
увеличения температуры или уменьшения энергии
активации реакции.

Побочные продукты и способы их применения

В лабораторном способе получения азотной кислоты побочным продуктом является гидросульфат натрия

$$-\text{NaHSO}_4$$

Гидросульфат натрия - кислая соль натрия и серной кислоты с формулой NaHSO_4 , бесцветные кристаллы. Образует кристаллогидрат $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Области применения

