

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



Сахаров Илья Юрьевич

МОДЕРНИЗАЦИЯ СТАДИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
АММИАКОМ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Махоткин А. Ф.

Казань 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ	12
1.1 Физико-химические основы способа производства нитрата аммония.....	12
1.2 Анализ технологии производства нитрата аммония	23
1.3 Анализ стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком	32
1.4 Анализ известных способов повышения производительности и сокращения процесса образования тумана при нейтрализации азотной кислоты аммиаком	41
1.5 Постановка задач исследования	47
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	53
2.1 Методы анализа процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком.....	53
2.2 Методики исследования процесса образования и улова тумана нитрата аммония на фильтрующих элементах	53
2.3 Методика исследования удерживающей способности и вторичного брызгоуноса орошаемых фильтрующих элементов	56
2.4 Методика исследования процесса термического разложения нитрата аммония в растворе	57
2.5 Методика исследования процесса нейтрализации динамическом методом.....	57
2.6 Методика исследования процесса нейтрализации статическим методом	58
2.7 Методика исследования гидравлического сопротивления вихревых контактных устройств и аппаратов	61
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	63
3.1 Исследование процесса образования тумана нитрата аммония.....	63
3.2 Исследование процесса разложения нитрата аммония в растворах.	64

3.3 Исследование гидравлического сопротивления фильтров.....	68
3.4 Исследование эффективности процесса фильтрации.....	70
3.5 Исследование процесса нейтрализации динамическим методом	74
3.6 Исследование процесса нейтрализации статическим методом.....	78
3.7 Определение энергии активации и расчет площади поверхности контакта фаз	81
3.8 Исследование гидравлического сопротивления вихревых контактных устройств и аппаратов.....	89
3.9 Анализ результатов теоретического и экспериментального исследования.....	93
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ АММИАКОМ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ.....	99
4.1 Разработка способа и устройства для нейтрализации азотной кислоты аммиаком	99
4.2 Разработка технологической схемы стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком.....	102
4.3 Экологоэкономический анализ результатов работы.	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	119
ПРИЛОЖЕНИЕ А	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ В	137

ВВЕДЕНИЕ

Переход от экспортно-сырьевой к инвестиционно-инновационной модели развития, импорт-замещение и локализация в химической промышленности [1] требует выполнение необходимых научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР), направленных на модернизацию действующих, разработку и внедрение новых экономически эффективных, ресурсо-энергосберегающих экологически безопасных химических производств.

Современные экономические условия, ухудшение экологической обстановки требуют повышать урожайность полей. Наиболее надежным способом при этом является внесение недостающих веществ при помощи удобрений. Одним из таких веществ [2] является нитрат аммония.

Нитрат аммония (НА), применяется в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения [3] для повышения урожайности сельскохозяйственных культур (зерна, картофеля и других) описанных в Указе Президента РФ от 21 января 2020 г. № 20 «Об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации» [4].

В производстве минеральных азотных удобрений основной целью развития химического комплекса следует считать укрепление продовольственной безопасности России, посредством повышения уровня химизации сельскохозяйственного производства России, за счет увеличения количества вносимых минеральных удобрений на 1га, соответствующего повышению урожайности и укрепления кормовой базы животноводства, что позволит увеличить удельный вес отечественного продовольствия в общем объеме внутреннего рынка до показателей, установленных «Доктриной Продовольственной безопасности» [4].

В п.4.4 «Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года» указано, что масса вносимых удобрений в России должна быть увеличена к 2030 году до 55,7 кг/га. При этом масса вносимых удобрений к 2030 году на один гектар должна быть увеличена на $\approx 20\%$ относительно 2020 года.

Для сравнения в европейском регионе потребление минеральных удобрений составляет - 186,4 кг/га и в среднем по миру – 161,5 кг/га (Данные на 2021 год). При этом даже по инновационному сценарию развития химической промышленности (таблица 1) уровень химизации сельскохозяйственных производств достигнет к 2030 году уровня, существовавшего в РФ в 1977г – 79,5кг/га [5].

Таблица 1 – Инновационный прогноз производства минеральных удобрений в Российской Федерации [5].

Показатель	Ед. измерения	2012 г.	2030 г.
Производство минеральных удобрений	тыс. т.	17820	28875
в том числе:			
– калийных;	тыс. т.	6673	10313
– фосфорных;	тыс. т.	3400	5141
– азотных.	тыс. т.	8017	13421

Реализация инвестиционно-инновационной модели может быть достигнута на основе глубокой переработки сырья для внутреннего потребления, увеличении единичной мощности и снижении материалоемкости агрегатов, разработке и внедрении новейших технологий производства и нового оборудования.

Разработка и применение в промышленности экологически безопасных производств, направленное на уменьшение вредного влияния химических предприятий на атмосферу, водоемы и почву а так же рост цен на энергоносители и сырье требует от предприятий: постоянного совершенствования технологического процесса, ускоренной замены технологического оборудования, внедрения дополнительных систем контроля и управления, оптимизировать существующие, внедрять энергосберегающие новые технологии и снижать материалоемкость выпускаемой продукции [5]. При таком сценарии развития необходимо переводить промышленность на более высокий технический уровень.

Это говорит о необходимости дальнейшего, опережающего инновационный прогноз, увеличения количества выпускаемых минеральных удобрений для надежного обеспечения продовольственной безопасности России.

Однако при этом для обеспечения соответствия химических производств современным требованиям, простых организационных и технических решений недостаточно, так как резервы, заложенные в расходных нормах по сырью и энергоресурсам в действующих технологиях практически исчерпаны. В новых обстоятельствах требуются дополнительные научные исследования и новейшие разработки (НИОКР) и технические решения для улучшения технико-экономических показателей производства и обеспечения качества продукции.

Актуальность темы исследования:

При наличии резервов увеличения промышленного производства нитрата аммония на стадии гранулирования [6] и стадии выпарки основное актуальное требование к производству нитрата аммония состоит в увеличении производительности стадии нейтрализации растворов азотной кислоты газообразным аммиаком посредством интенсификации процесса при одновременном снижении удельных потерь связанного азота и предотвращением наличия в отходящих газах вредных веществ, загрязняющего выброс и приводящего к потерям продукта. Однако недостатком действующей стадии нейтрализации является пониженная производительность, вследствие низкой пропускной способности по газу и высокого содержания азотной кислоты и нитрата аммония в выходящем газовом потоке. Повышение производительности на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком достигается увеличением числа аппаратов, с соответствующим увеличением капитальных и эксплуатационных затрат. Таким образом модернизация стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком посредством увеличения пропускной способности по газу с одновременным снижением капитальных затрат и экологической нагрузки технологии на окружающую среду решает актуальную проблему производства нитрата аммония. Работа выполнена в рамках стратегии развития химического и нефтехимического комплекса России на период до 2030 года.

Степень разработанности темы:

Технология производства нитрата аммония приведена в монографиях и трудах: Фотинича И.Д., Чернышева А.К., Дубовицкого А.М., Олевского В.М., Атрощенко В.И., Каргина С.И., Позина М.Е., Миниовича В.А., и др.

Химико-технологическим основам производства нитрата аммония посвящены работы: Василенко В.И., Ульяновой М.А., Зволинского В.П., Таук М.В., Ковалева В.Н., Еронько О.Н., Головчак А.Н., Robertson P.I., Рубцова А.И. и др.

Проблеме повышения производительности и экологии посвящены работы: Кузнецова С.Н., Ардамакова С.В., Будяк А.В., Янковского Н.А., Туголоукова А.В., Рябчикова А.А., Ферда М.Л., Иванова М.Е., Барулина А.Е.

Однако проблема повышения производительности и одновременного эффективного сокращения количества токсичных веществ в газовых выбросах стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком традиционными подходами решается трудно. Научному обоснованию технических решений по модернизации стадии нейтрализации, направленной одновременно на интенсификацию процесса и экологическую составляющую процесса, не уделялось достаточно внимания. Требуется разработка новых подходов, обеспечивающих не только очистку отходящих газов, но и сокращение процессов образования токсичных газовых выбросов при росте производительности.

Цель работы: научное обоснование модернизации стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком для увеличения производительности и одновременного сокращения количества вредных веществ в отходящих газах.

Основные задачи исследования:

– Выявление закономерностей процесса нейтрализации азотной кислоты в жидкой и паровой фазах аммиаком и разработка способа предотвращения процессов образования аэрозоля нитрата аммония.

– Модернизация способа получения нитрата аммония и создание устройства для его осуществления.

– Модернизация стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком, для обеспечения современных санитарных норм газовых выбросов при одновременном увеличении производительности стадии нейтрализации.

Объект исследования: стадия нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония.

Предмет исследования: особенности физико-химических процессов, протекающих при нейтрализации азотной кислоты аммиаком и при очистке отходящих газов от смеси паров и тумана токсичных веществ.

Методология и методы исследования:

Применена методология системного теоретико-экспериментального исследования процесса взаимодействия аммиака и азотной кислоты в системе газ-жидкость. Используются известные и разработаны новые методы и методики исследования закономерностей гетерогенного физико-химического процесса.

На защиту выносятся:

- научное обоснование приемов эффективной нейтрализации азотной кислоты, находящейся в паровой и газовой фазах, аммиаком, характеризующихся определенной последовательностью технологических операций;

- модернизированная технология, новый способ и устройство для нейтрализации азотной кислоты аммиаком в производстве нитрата аммония.

Достоверность научных положений, результатов и выводов по работе обоснована применением стандартных методик, современных аттестованных и запатентованных устройств, подтверждена серией параллельных исследований, выполненных различными методами с получением сходимости результатов, согласованностью с данными литературы.

Научная новизна и теоретическая значимость выполненного исследования:

1. Установлено, что в условиях производства нитрата аммония на стадии нейтрализации растворов азотной кислоты аммиаком определяющую роль играет химическая реакция взаимодействия аммиака с парами азотной кислоты, которая протекает менее чем за одну секунду с образованием паров нитрата аммония, конденсирующихся в твердые частицы. Средний размер образующихся частиц зависит от концентрации паров нитрата аммония в газе при концентрации 300 мг/м³ составляет 4,5 мкм, при концентрации 25 мг/м³ составляет 1,5 мкм.

2. Установлено, что при уменьшении концентрации азотной кислоты в растворе до 4% и менее, основным процессом на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком является не химическая реакция взаимодействия аммиака с парами азотной кислоты, а процесс абсорбции аммиака. Значение равновесной упругости аммиака над поверхностью раствора зависит от температуры и не зависит от концентрации азотной кислоты в жидкости. При температуре 100°C, равновесная упругость аммиака над раствором азотной кислоты составляет 167 мм. вод. ст. (22291 Па).

3. Установлены эффективные технологические параметры лабораторной технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком: подача азотной кислоты в зону реакции проводится в виде циркулирующего раствора, концентрация азотной кислоты в циркулирующем растворе – не более 4% масс, кратность циркуляции – 14, число вихревых контактных устройств в вихревом нейтрализаторе – 3; для процесса очистки – число вихревых контактных устройств в брызготуманоловушке – 2, скорость процесса фильтрации – 0,2 м/с, количество слоев фильтра – 3 (материал фильтра: стекловолокно, фторин, стекловолокно).

Практическая значимость:

Разработана эффективная технология (представленная лабораторным вариантом) нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Основным преимуществом разработанной технологии является: сокращение потерь связанного аммиака и получение нитрата аммония с повышенным до 99,99% выходом, уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов от 5000 мм вод ст. до 960 мм вод ст., увеличение производительности технологии нейтрализации по газовой фазе в 2-4 раз.

Разработан модернизированный способ получения нитрата аммония и устройство для его осуществления, на которые получен патент Российской Федерации, № 2619700, МПК C01C 1\18. Разработанный способ и устройство может быть рекомендован к внедрению на предприятиях химической промышленности.

Материалы диссертационной работы используются при проведении лекционных, лабораторных и практических занятий на кафедре ОХЗ ФГБОУ ВО «КНИТУ» по дисциплинам: «Производство неорганических веществ», «Технология химических производств», по направлению 15.03.02 «Технологические машины и оборудование», «Организация научно-исследовательской работы и планирование эксперимента», по направлению 18.05.01 «Автоматизированное производство химических предприятий», а также для проведения научно-исследовательских работ разработано устройство, для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость, на которое получен патент РФ, № 2659462, МПК G 01 N 7/04. Для обеспечения учебного процесса написано и опубликовано два учебных пособия.

Личный вклад автора:

- Определение цели и постановка задач научной работы.
- Теоретическое и экспериментальное исследование с разработкой нового устройства исследования процесса нейтрализации азотной кислоты в паровой и жидкой фазах.
- Обобщение литературных и экспериментальных данных о процессе взаимодействия аммиака и азотной кислоты в паровой и жидкой фазах, научное обоснование модернизации стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком в производстве нитрата аммония.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на заседаниях кафедры «Оборудования химических заводов» ФГБОУ ВО КНИТУ, на отчетных научно-технических сессиях ФГБОУ ВО КНИТУ, на всероссийских и международных конференциях и конкурсах:

Российско-американская научная школа-конференция. Стендовый доклад «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и реакторных систем» г. Казань 2016 "AMERICAN – RUSSIAN CHEMICAL ENGINEERING SCIENTIFIC SCHOOL «ARChESS–2016»",

Конкурс «50 лучших инновационных идей для республики Татарстан». Диплом по проекту «Разработка способа интенсификации процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком с одновременным сокращением содержания вредных веществ в отходящих газах производства аммиачной селитры» Номинация ОАО «Татнефтехиминвестхолдинг» г. Казань 2016.

Всероссийская научная конференция с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире», г. Казань 2021.

Всероссийская студенческая научно-практическая междисциплинарная конференция «Молодёжь. Наука. Общество.» г. Тольятти 2021.

III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Устойчивое развитие, эко-инновации и «зеленые» экономика и технологии», посвященная 90-летию СГЭУ г. Самара 2021.

Конкурс научных работ студентов и аспирантов: «Жить в XXI веке – 2022» КНИТУ, г. Казань 2022, «Жить в XXI веке – 2024» КНИТУ, г. Казань 2024. «Жить в XXI веке – 2025» КНИТУ, г. Казань 2025.

Публикации.

Содержание диссертации опубликовано в 13 печатных научных трудах, в том числе 7 научных статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, одна публикация в изданиях, индексируемых в библиографической базе Scopus, два патента 3 выступления на всероссийских и международных конференциях.

Основные результаты, их новизна, значимость:

Научно обоснованный способ модернизации позволяет повысить степень абсорбции аммиака, снизить удельные потери связанного азота, а также увеличить производительность стадии получения нитрата аммония, что исключительно важно при создании производств большой единичной мощности.

Внедрение разработанной установки позволяет значительно сократить газовые выбросы в атмосферу токсичных веществ в виде аммиака, паров азотной кислоты и тумана нитрата аммония. Повысить экологические и технико-экономические показатели стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

1.1 Физико-химические основы способа производства нитрата аммония

Промышленное производство нитрата аммония впервые осуществлено во второй половине XIX века, способом взаимодействия солей, сульфата аммония с азотнокислым барием:

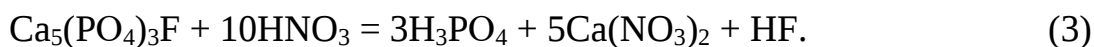


или обменным разложением сульфата аммония с азотнокислым натрием [7]:



Однако оба эти способа оказались дорогими, громоздкими и были вытеснены способом взаимодействия аммиачной воды, получаемой при перегонке угля, с азотной кислотой. Первая установка получения нитрата аммония этим способом производительностью 15 т/сут была пущена в начале XX столетия норвежским обществом «НОРСК ГИДРО». Последовательность процесса по этому способу была такая: аммиачная вода и азотная кислота поступали через отдельные мерники в реакционный аппарат (нейтрализатор), снабженный трубами для отвода образующихся паров. Полученный раствор нитрата аммония сливался в промежуточный сборник и затем переводился в высокие отстойники, где его оставляли на несколько дней. В этих отстойниках осаждались нерастворимые загрязнения. Затем раствор подвергался фильтрации и концентрировался выпариванием в аппаратах, работающих под разрежением (вакуум-аппараты). Кристаллизация нитрата аммония из раствора производилась в качающихся аппаратах типа лодочек или желобов [7].

Отдельный интерес представляет производство нитрата аммония азотно-кислотным способом переработки фосфатного сырья в технологии комплексных удобрений [8, 9], в котором фосфорит или апатит разлагают азотной кислотой [10] по уравнению химической реакции:



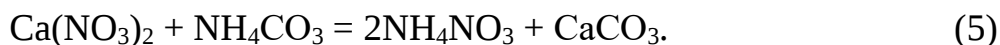
Охлаждением полученного раствора, включающего ортофосфорную кислоту, нитрат кальция и фтористоводородную кислоту, удаляют 70-80% нитрата кальция, в виде кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы нитрата кальция могут быть переработаны в обезвоженную кальциевую селитру, с содержанием азота (около 17%) или переработаны в раствор нитрата аммония конверсионным способом. Для этого кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ расплавляют при температуре 60°C в собственной кристаллизационной воде. Получают 60-65% раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ перерабатывают в нитрат аммония:

а) способом газовой конверсии (обработка раствора углекислым газом и газообразным аммиаком) по реакции:



в) способом жидкостной конверсии (смешение с предварительно подготовленным раствором углекислого аммония) по реакции:



Пульпу, содержащую осадок карбоната кальция отделяют на фильтрах.

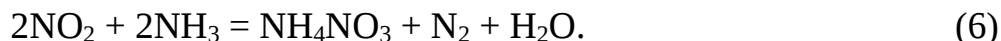
Фильтрат раствора упаривают до концентрации 99,7-99,8% NH_4NO_3 для последующего гранулирования в башне.

Синтез аммиака из азота и водорода, впервые осуществленный в промышленном масштабе в 1913 г., привел к широкому развитию промышленных способов производства [11] нитрата аммония.

Изучались и практически осуществлялись два способа производства нитрата аммония:

1) Нейтрализация нитрозных газов газообразным аммиаком или подача в аммиачную воду окислов азота.

Газофазная реакция между аммиаком и двуокисью азота [12] исследована при температурах 150-200°C. Общее уравнение этой реакции имеет вид:



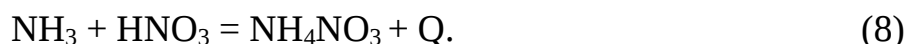
Однако, промышленное получение нитрата аммония из аммиака и газообразных окислов азота в присутствии водяного пара, кислорода по уравнению химической реакции:



до сих пор не увенчалось успехом. Вследствие высокой температуры образуется смесь нитрата и нитрита аммония, последний быстро разлагается что вызывает значительные потери в этом процессе. Поэтому способ не нашёл промышленного применения из-за его сложности и больших производственных потерь.

2) Нейтрализация растворов азотной кислоты газообразным аммиаком или водным раствором аммиака.

Способ нейтрализации растворов азотной кислоты газообразным аммиаком основан на суммарной химической реакции:

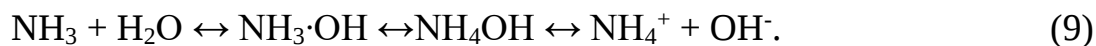


Это абсорбционный процесс, включающий растворение аммиака в жидкости сопровождающийся быстрой химической реакцией. При нормальных условиях реакция в растворах практически необратима, протекает практически мгновенно с выделением значительного количества тепла.

Процесс растворения аммиака протекает в диффузионной области [13] что оказывает существенное влияние на ход технологического процесса [14]. В настоящее время этот способ производства нитрата аммония широко применяется в промышленном масштабе.

Для раскрытия химизма процесса нейтрализации необходимо учитывать характер взаимодействия между молекулами аммиака, ионами аммония и нитрата аммония в жидкой и/или газовой фазе. С водой аммиак образует гидраты $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$.

При растворении в воде устанавливается равновесие:



Величина кажущейся константы равновесия при температуре 25°C [15] равна $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Известно соединение $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ твердое до температуры -40°C . Силы взаимодействия становятся слабее с повышением температуры. При температуре минус 40°C соединение плавится. При температуре плавления они гораздо слабее, но позволяют образовываться раствору аммиака в расплавленной аммиачной селитре.

Условия процесса получения нитрата аммония взаимодействием аммиака и азотной кислоты в растворе рассмотрены в работе [16] в которой обосновано образование устойчивых соединений $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при высоких температурах ($110\text{--}140^\circ\text{C}$) в слабокислой среде указаны поля образования $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (77,8% HNO_3 , $T_{\text{кр.}} -38$) $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (53,8% $T_{\text{кр.}} -18$).

Нитрат аммония в водных растворах гидролизуеться:



При температуре 25°C истинная константа $K_{\text{в}}$ гидроокиси аммония равна $6,3 \cdot 10^{-5}$ $\text{p}K_{\text{в}} = 4,20$. Константа диссоциации азотной кислоты при 25°C $K_{\text{а}} = 4,36 \cdot 10^{-1}$ в результате недиссоциированный аммиак десорбируется и раствор приобретает кислую реакцию [15].

Теория кинетики абсорбционных – массообменных гетерогенных процессов, сопровождающихся химической реакцией, достаточно подробно освещена в литературе [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Большинство гетерогенных процессов производства неорганических веществ идет в диффузионной области и описывается общим уравнением массопередачи:

$$u = kF\Delta C \quad (11)$$

Для интенсификации гетерогенных процессов применяются все приемы увеличения движущей силы и развития поверхности соприкосновения фаз [13].

В том числе увеличение коэффициента массопередачи, достигается главным образом повышением температуры и увеличением степени перемешивания. Последнее за счет резкого повышения поверхности соприкосновения реагентов и коэффициента диффузии за счет перевода реагентов в другую фазу.

В промышленности гетерогенный процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком осуществляется в условиях, в которых наряду с закономерностями химической кинетики существенную, а иногда и преобладающую роль играют некоторые физические факторы, связанные с явлениями переноса. Такими факторами являются передача массы (перемешивание, диффузия) и тепла (теплопередача) [23, 24]. Диффузия и теплопередача зависят от гидродинамики процесса. В диффузионной области скорость процесса слабо зависит от температуры и существенно зависит от скорости потока. Диффузионная область характерна для большой скорости химической реакции при относительно малой скорости диффузии и малых скоростях потока движения взаимодействующих сред [21]. При больших скоростях потока движения взаимодействующих сред может наблюдаться кинетическая область. Однако при этом гетерогенный процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком в системе газ-жидкость (Г-Ж) в зависимости от фактических условий, которые влияют на абсорбционную и десорбционную составляющую элементов процесса (NH_3 , HNO_3) может протекать одновременно как в жидкой фазе, так и газовой фазе.

Поверхность контакта фаз для систем газ-жидкость, является основным параметром, характеризующим эффективность процесса. Способ ее формирования определяет эффективность и позволяет выявить особенности аэрогидродинамики и тепломассообмена процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком.

На практике общее количество тепла выделяющегося в процессе нейтрализации, определяется начальной концентрацией азотной кислоты, начальной температурой подачи азотной кислоты и аммиака, а также тепловым эффектом химической реакции (8). В промышленных аппаратах использования тепла нейтрализации (ИТН) раствор NH_4NO_3 концентрируют посредством

испарения воды. Тепловой эффект химической реакции (8), рассчитанный по теплоте образования веществ [25, 26, 27]:

NH_4NO_3 (тв.) 87930 кал/моль (368 075 Дж/моль),

HNO_3 (жидк.) 42 366 кал/моль (177 344 Дж/моль),

NH_3 , (газ) 10 940 кал/моль (45795 Дж/моль),

при температуре 18°C и нормальном давлении составляет:

$$368\,075 - 177\,344 - 45\,795 = 34\,624 \text{ кал/моль (144 963 Дж/моль).}$$

В промышленном способе производства нитрата аммония используется слабая азотная кислота (56-60%) [28]. Предварительное разбавление азотной кислоты происходит с выделением тепла, поэтому при нейтрализации растворов азотной кислоты общее количество тепла в зоне нейтрализации, уменьшается на величину теплоты разбавления. Необходимо также учитывать [29, 34], теплоту растворения нитрата аммония:

$$Q_{\text{общ}} = Q_{\text{реакции}} - (q_1 + q_2) \quad (12)$$

где q_1 – теплота разбавления 56% азотной кислоты 2500 кал/моль;

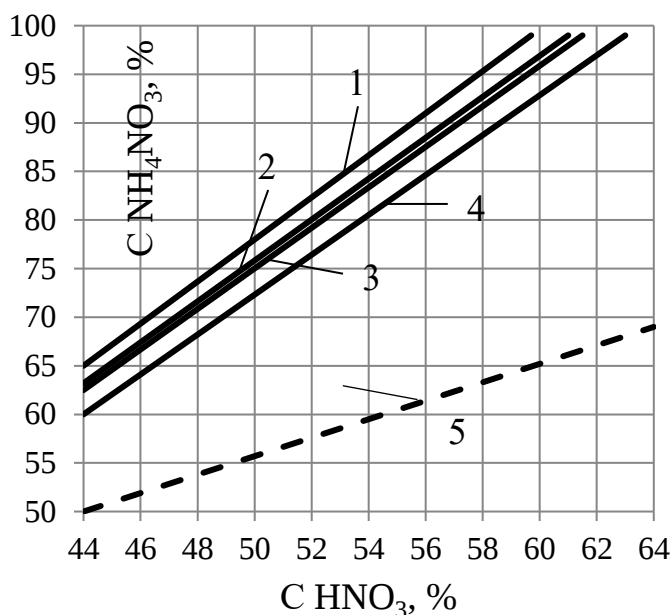
q_2 – теплота растворения нитрата аммония 3730 кал/моль.

Используя теплоту нейтрализации в типовых нейтрализаторах можно выпарить 450-550 кг воды на 1 т готового нитрата аммония, при этом сэкономить 0,5-0,6 т пара, получая высококонцентрированный раствор. Использование тепла нейтрализации при некоторых условиях дает возможность получать непосредственно плав нитрата аммония (рисунок 1).

Трудность использования тепла процесса нейтрализации связана с тем, что температура кипения азотной кислоты ниже температуры кипения получающегося раствора нитрата аммония (рисунок 2), при этом в газовой фазе образуется большое количество паров азотной кислоты.

Так, например, при нормальном давлении 92-93% раствор АС кипит при 150°C, в то время как температура кипения 70%-ной азотной кислоты 122°C [26]. Поэтому в устройстве первых аппаратов ИТН зона нейтрализации была отделена

от зоны кипения раствора. Во избежание разложения азотной кислоты применялось повышенное давление. В дальнейшем была создана конструкция нейтрализатора, позволившая минимизировать потери азотной кислоты даже при кипении ее в зоне нейтрализации. При этом показано, что используя для нейтрализации 58-60% –ную азотную кислоту, можно получить 95-96% –ный плав нитрата аммония без применения выпаривания [13].



1 –температура HNO₃ и NH₃ 70°C; 2 –температура HNO₃ и NH₃ 50°C;
 3 –температуре HNO₃ 50 °C, NH₃ 20 °C; 4 –температура HNO₃ и NH₃ 20 °C;
 4 –без использования тепла нейтрализации, температура HNO₃ и NH₃ 20 °C
 Рисунок 1 – Зависимость концентрации раствора NH₄NO₃ на выходе, в процессе с использованием тепла нейтрализации, от концентрации HNO₃ на входе (учтены потери тепла 3%) и температуре реагентов на входе [11].

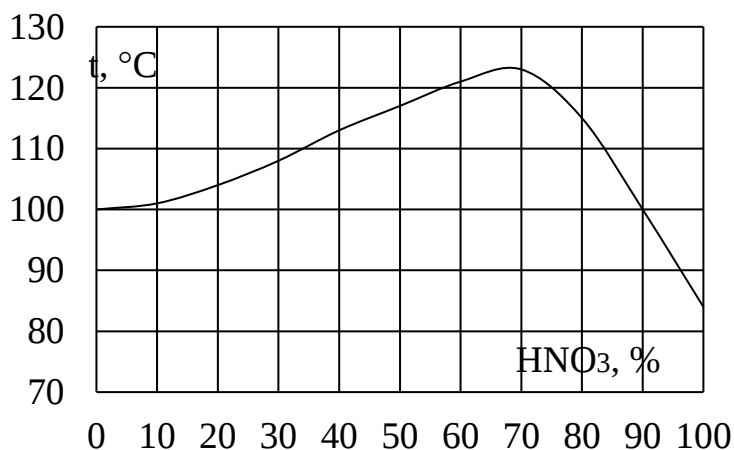


Рисунок 2 – Температура кипения растворов азотной кислоты [30] (760 мм рт ст)

В настоящее время применяются различные другие способы нейтрализации, в которых это тепло используется [31, 32]. При разработке способа нейтрализации необходимо учитывать также температурную депрессию между температурой кипения раствора нитрата аммония и температурой кипения воды при атмосферном давлении.

В промышленных условиях производства нитрата аммония способом нейтрализации азотной кислоты аммиаком перерабатываются концентрированные растворы (плавы) [33, 34] нитрата аммония концентрацией до 99.5-99.8% [28, 35, 36], температура которых достигает 165°C. Термическое воздействие на плавы, в зависимости от скорости, степени и условий нагрева, от присутствия примесей/добавок приводит к частичному разложению нитрата аммония по различным реакциям [37], которое может протекать с заметной скоростью.

В результате процесса термического разложения NH_4NO_3 [37, 38, 39, 40, 41] образуется газовая фаза переменного состава. В зависимости от условий газовая фаза включает: NH_3 , HNO_3 , NO_x , O_2 , N_2 и пары воды. Исследования кинетики и механизма процесса показывают, что процесс может протекать как в диффузионной ($E_{\text{акт.}} = 20\text{-}40$ кДж/моль), так и в кинетической области.

Например, [33, 34] методом дифференциальной сканирующей калориметрии, показано, что процесс термического разложения NH_4NO_3 протекает по мономолекулярному механизму в кинетической области ($E_{\text{акт.}} = 145$ кДж/моль, $k = 1,98 \cdot 10^{12}$ моль $\cdot$ с $^{-1}\cdot$ м $^{-2}$).

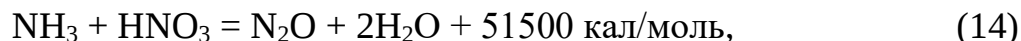
При продолжительном нагреве в пределах температур 100-160°C NH_4NO_3 разлагается на аммиак и азотную кислоту и частично возгоняется [42], таблица 2.

Процесс при температуре выше 100°C протекает с поглощением тепла и опасности не представляет:



В работе [39] показано, что в процессе нейтрализации, эндотермическая реакция (13) играет важную роль «внутреннего» стока теплоты.

Взаимодействие между выделившимся NH_3 и HNO_3 в зависимости от условий может протекать как по реакции:



так и по реакции:

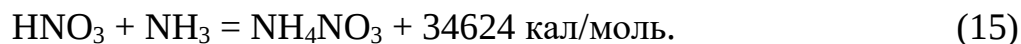
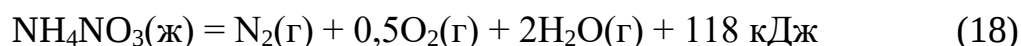
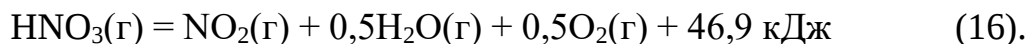


Таблица 2 – Зависимость давления пара НА от температуры и агрегатного состояния [42]

Температура, °C	Давление пара, мм. рт. ст.	Агрегатное состояние	Температура, °C	Давление пара, мм. рт. ст.	Агрегатное состояние
100	0,0154	Т	180	2,51	Ж
123	0,0733		190	3,69	
130	0,126		200	6,31	
138	0,219		220	12,3	
148	0,448		230	22,1	
160	0,958		240	33,4	
170	1,4	Ж (расплав)			

В условиях процесса нейтрализации реакция (13) протекает как неравновесный процесс, в котором NH_3 из зоны реакции отводится [43]. Азотная кислота в зоне реакции накапливается.

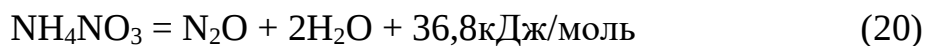
В процессе разложения нитрата аммония в интервале более высоких температур ион аммония окисляется, протекают экзотермические реакции разложения NH_4NO_3 и HNO_3 :



Суммарная реакция разложения азотной кислоты протекает по уравнению [12]:



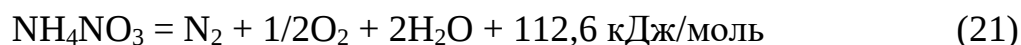
Твердый сухой нитрат аммония при температуре выше 170°C , в интервале температур $170\text{--}210^\circ\text{C}$ разлагается по суммарному уравнению [37, 44]:



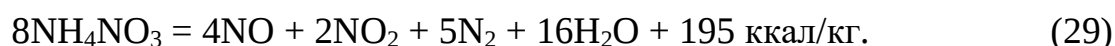
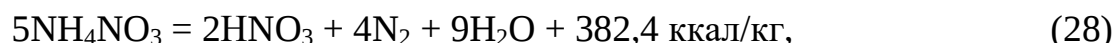
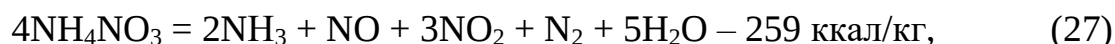
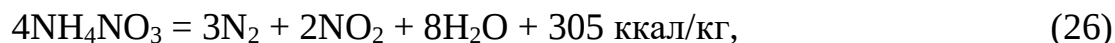
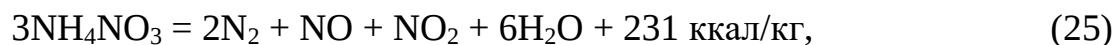
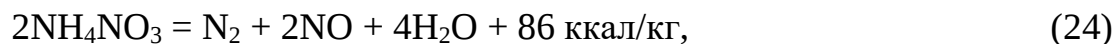
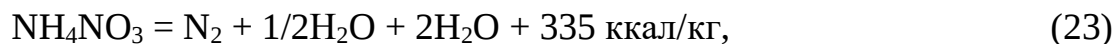
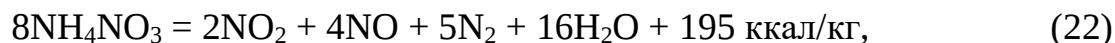
Состав газовой фазы: 71,2% N_2O , 2,5% O_2 , 26,3% другие газы. При нагреве при этой же температуре влажного нитрата аммония состав газовой фазы: 45% N_2O , 13% NO , 10% NH_3 , 6-12% O_2 , 20-26% N_2 .

Из уравнений (14-20) следует предположить, что процесс разложения NH_4NO_3 при температурах до 170°C , а по данным таблицы (2) и выше до 240°C происходит через стадию образования NH_3 и паров HNO_3 по реакции (12), затем их последующего взаимодействия.

Выше температуры 270°C нитрат аммония разлагается по уравнению:



При нагреве до температур выше 400°C разложение NH_4NO_3 в замкнутом объеме протекает по реакциям:

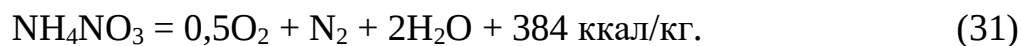


Примеси (колчедан, сульфиды, медь, магний) способствуют активации процесса разложения нитрата аммония посредством образования нитрита аммония, способного разлагаться при температуре $70-80^\circ\text{C}$:



В результате реакций разложения образуются вещества, способные к горению (аммиак, оксиды азота), а в реакции (21) образуется кислород, который горение поддерживает. По этой причине горение продуктов разложения нитрата аммония возможно без поступления объемов воздуха извне.

Идеальные условия разложения нитрата аммония при высоких температурах описывает уравнение:



В реальных условиях разложение описывается уравнениями (22-29). Выделяется 346-368 ккал/кг тепла, вместо кислорода выделяются окислы азота.

При нагревании в присутствии азотной кислоты склонность нитрата аммония к разложению возрастает. В присутствии нитратов кальция и магния, известковой пыли, трикальцийфосфата и карбамида – термическое разложение НА значительно уменьшается. Потери НА вследствие ее термического разложения при получении 98,7-99,0% плава (в условиях температур 200-230°C) составляет 0,15-0,50% [43].

Стадии термического разложения следующие:

- Диссоциация или\и гидролиз NH_4NO_3 .
- Термическое разложение HNO_3 .
- Взаимодействие NH_3 с HNO_3 и/или NO_2 .

Повышение концентрации HNO_3 при одновременном снижении концентрации NH_4NO_3 в растворе, повышает степень термического разложения [45]. Кислотная среда в растворе на стадии нейтрализации способствует ускорению термического разложения нитрата аммония. Следовательно, предотвращение или уменьшение степени термического разложения требует поддержки локально низкой концентрации азотной кислоты в зоне реакции при нейтрализации.

Однако в литературе вопросы, такие как влияние температуры и концентрации раствора NH_4NO_3 на скорость и характер процесса необходимые для проектирования и обеспечения безопасной работы промышленных установок не рассмотрены. Физико-химические свойства нитрата аммония [46] следует учитывать при анализе работы существующих производств и определяют

условия по разработке новых способов и устройств стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония.

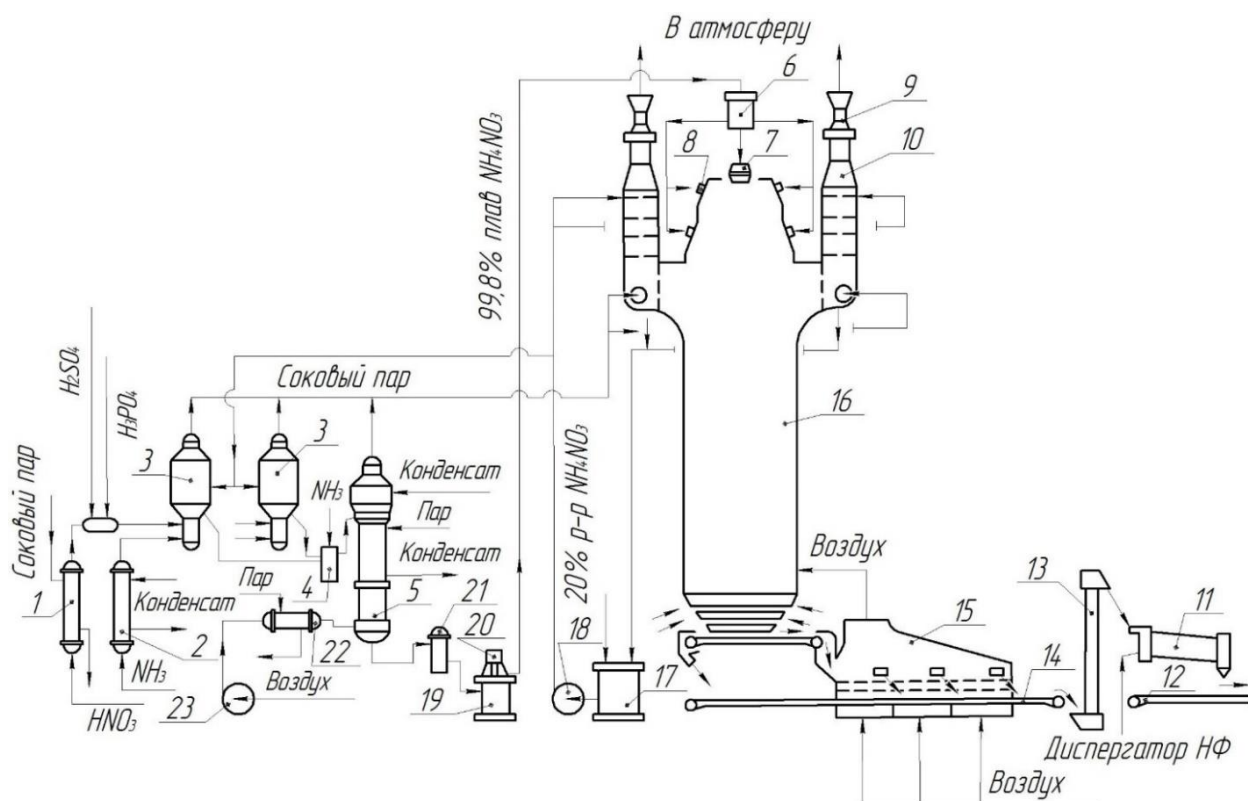
1.2 Анализ технологии производства нитрата аммония

В промышленном способе производства нитрата аммония в качестве сырья применяется слабая (разбавленная) азотная кислота 56-60%-ной концентрации и синтетический газообразный аммиак. Известные технологии описаны в литературе [23, 31, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]. Производительность агрегата АС-72, (рисунок 3), составляет 1360 т/сут. Производительность более современного агрегата АС-72М, (рисунок 4), составляет 1600 т/сут (56,8 т/ч.). Основные стадии производства нитрата аммония следующие:

- 1) Подготовка сырья.
- 2) Нейтрализация раствора HNO_3 газообразным NH_3 .
- 3) Донеитрализация раствора нитрата аммония
- 4) Упаривание раствора NH_4NO_3 до состояния плава.
- 5) Гранулирование NH_4NO_3 .
- 6) Охлаждение, обработка гранул, упаковка, хранение и погрузка.
- 7) Очистка газов стадии нейтрализации, паровоздушной смеси стадии выпаривания (предложена ГИАП) и газов стадии гранулирования.

Раствор HNO_3 с концентрацией 58-60 % масс, подогревают теплотой выделяющейся при конденсации сокового пара, в теплообменнике (1) до температуры 70-90°C и подают с давлением 0,2-0,6МПа (2-6 кгс/см²) на нейтрализацию в два, работающих параллельно, аппарата использования тепла нейтрализации (ИТН) (3). Перед аппаратами ИТН поз.3 (в агрегате АС-72) в азотную кислоту для кондиционирования NH_4NO_3 добавляют H_2SO_4 и термическую H_3PO_4 до содержания 0,3-0,5% P_2O_5 и 0,05-0,2% NH_4SO_4 в пересчете на готовый продукт. Предварительно 100% аммиак подогревают конденсатом сокового пара до температур 120-180°C в теплообменнике (2), и подают в нижнюю часть корпуса аппаратов ИТН (3) с давлением 0,18-0,25МПа (1,8-2,5 кгс/см²) [54] в стакан. Скорость струй аммиака составляет 30-50 м/с, скорость струй азотной

кислоты 2-3 м/с. Процесс нейтрализации осуществляют в двух параллельно работающих аппаратах ИТН ($3^{1,2}$) под избыточным давлением не более 0,005 МПа, получают раствор нитрата аммония концентрацией не менее 80 % масс.



1 – Подогреватель HNO_3 ; 2 – Подогреватель NH_3 ; 3 – Аппарат использования тепла нейтрализации (ИТН); 4 – Донеитрализатор; 5 – Аппарат выпарной; 6 – Бак напорный; 7, 8 – Грануляторы; 9, 23 – Вентилятор; 10 – Скруббер промывной; 11 – Барабан; 12, 14 – Транспортер; 13 – Элеватор; 15 – Аппарат кипящего слоя; 16 – Башня гранулирования; 17 – Сборник; 18, 20 – Насос; 19 – Бак плава АС; 21 – Фильтр для плава; 22 – Подогреватель воздуха.

Рисунок 3 – Отечественная технология производства NH_4NO_3 (агрегат АС-72)

Теплота реакции вызывает интенсивное испарение части воды, поступающей с HNO_3 , внизу реакционного стакана в зоне реакции образуется парожидкостная эмульсия. Подъемная сила поднимает парожидкостную смесь вверх реакционного стакана, через погруженный в раствор завихритель, соковый пар отделяется от брызг раствора нитрата аммония. За счет теплоты реакции в процессе циркуляции раствор продолжает упариваться и по цилиндрическому зазору между реакционным стаканом и корпусом аппарата движется вниз. Время пребывания

аммиака и азотной кислоты в зоне реакции составляет 0,5-1 с., что уменьшает степень термического разложения HNO_3 и образующегося NH_4NO_3 .

Сокращение потерь связанного азота с аммиаком в растворе поддерживают значением pH 1,5-2,0, при соотношении подачи азотной кислоты и аммиака с точностью 0,1-0,15%, или от 1 до 1,5 г/л избыточной остаточной кислотности [55]. Температурный режим поддерживают в пределах 138-165°C. При нарушении соотношения необходимого расхода $\text{HNO}_3:\text{NH}_3$ или при росте температуры в реакционной зоне выше 175°C, в аппарат ИТН подается избыток конденсата сокового пара.

В верхней части корпуса аппарата ИТН, в сепарационной зоне на четырех колпачковых тарелках, поднимающийся вверх перегретый парогазовый поток отмывают от паров HNO_3 , NH_3 и аэрозоля нитрата аммония. Раствор нитрата аммония и конденсат сокового пара на промывных тарелках снимает тепло перегретого пара до температур 100-110°C. Пар становится насыщенным.

В качестве промывного раствора берут 20%-ный закисленный раствор NH_4NO_3 с массовой концентрацией HNO_3 до 20 г/дм³, из промывного скруббера (10), который подают на вторую тарелку по ходу газа. На четвертую по ходу газа промывную тарелку подают конденсат сокового пара из подогревателя азотной кислоты (1).

От капель промывного раствора соковый пар очищают на сетчатом отбойнике, и плоскопараллельной насадке из гофрированных лент установленным над промывными тарелками. Поток сокового пара выходит из сепарационной части через верхний патрубок аппарата ИТН, при температуре 101-106°C, и давлении не более 0,005 Мпа. Конденсат сокового пара содержит до 3г/дм³ HNO_3 , и до 4г/дм³ NH_4NO_3 . Часть выходящего из ИТН потока сокового пара, 20-40%, подают в теплообменник (1) на подогрев азотной кислоты. Остальную часть потока сокового пара подают в промывной скруббер (10), где смешивают с воздухом из грануляционной башни и паровоздушной смесью из выпарного аппарата (6).

Из образующегося паровоздушного потока, на промывных тарелках скруббера, происходит конденсация паров воды, паров азотной кислоты и

осаждение частиц тумана нитрата аммония. Очищенный воздух выбрасывают в атмосферу вентилятором (9). Образующийся конденсат подают на рециркуляцию.

Продукционный раствор NH_4NO_3 массовой долей 85-92%, содержащий небольшой избыток азотной кислоты (в пределах 1-1,5 г/дм³) из аппарата ИТН (3) подают в донейтрализатор (4). Для донейтрализации свободной HNO_3 в раствор подают аммиак. Концентрация свободного NH_3 в продукционном растворе NH_4NO_3 после донейтрализатора составляет 0,1-0,5 г/л, значение pH среды не менее 5,0.

После донейтрализатора (4) раствор нитрата аммония подают на доупарку в вертикальный выпарной аппарат (5), с падающей пленкой и противоточной подачей горячего воздуха. При повышении концентрации продукционного раствора стадии нейтрализации производительность стадии выпаривания повышается, выпарной аппарат работает с повышенной нагрузкой без дополнительных решений по модернизации.

Для выпаривания применяют водяной пар давлением 1,4 МПа, и подогретый воздух с температурой 180°C. Аппарат состоит из 2-х зон: кожухотрубчатой тепло-массообменной и тарельчатой массообменной. В трубчатой части за счет сочетания процессов теплообмена и массообмена с насыщенным паром под давлением 1,2-1,4 МПа раствор упаривают до 99%масс. NH_4NO_3 . В тарельчатой части выпарного аппарата на провальных тарелках плав обезвоживают до 99,7-99,8% масс. NH_4NO_3 . Для этого в нижнюю часть аппарата под давлением 19 кПа подают 15-25 тыс. м³/ч воздуха, нагретого до температуры 175-190°C в подогревателе (22) насыщенным паром под давлением 1,2-1,4 МПа. Выходящий из выпарного аппарата воздух загрязнен брызгами концентрированного раствора нитрата аммония, насыщен парами воды, имеет температуру 170-185°C. Высокая температура процесса выпарки способствует десорбции свободно растворенного аммиака, частичному гидролизу нитрата аммония и соответствующему загрязнению выходящего газового потока аммиаком и туманом нитрата аммония.

Для очистки паровоздушной смеси от аэрозоля NH_4NO_3 и аммиака в верхнюю часть выпарного аппарата (5), на две ситчатые промывные тарелки,

подают паровой конденсат. На выходе из выпарного аппарата массовая концентрация NH_4NO_3 составляет 4-7 г/м³, аммиака 3-5 г/м³.

Если температура превышает 190°C плав в баке (19) и выпарном аппарате (5) разбавляют конденсатом. При отклонении содержания свободного NH_3 от значений 0,08-0,35 г/дм³ перекачивание плава автоматически прекращается.

Полученный плав центробежным погружным насосом (20) через фильтр (21) подают в напорный бак (5), затем в верхнюю часть корпуса гранбашни (16).

Плав, подаваемый на гранулирование, содержит 99,8-99,7% NH_4NO_3 , и температуру 185-175°C, которая на 5-7°C превышает температуру кристаллизации. Капли плава начинают кристаллизоваться при 167°C, полностью затвердевают при 140°C. Увеличение в плаве количества воды, понижает наступающую после кристаллизации температуру затвердевания гранул.

Гранулы получают в прямоугольной металлической башне (16), сечением 8×11 м в виброакустических грануляторах (7) и монодисперсных грануляторах (8). Высота полета гранул 55 м. Для охлаждения капель концентрированного плава и получения гранул нитрата аммония в нижнюю часть корпуса грануляционной башни (16) подают воздух. Температура гранул нитрата аммония на выходе из башни гранулирования составляет 90-120°C, размер 2-3 мм. Охлаждение гранул до температуры 90-120°C обеспечивают подачей встречного потока воздуха: летом до 500 тыс. м³/ч, зимой (при низких температурах) до 300-400 тыс. м³/ч.

В промышленности модернизация стадии гранулирования, направленная на сокращение потерь и увеличения производительности основана на оптимизации технологических параметров, связанных с увеличением размеров аппаратов [56] и соответствующем увеличением подачи воздуха. Температура гранул в конце полета 110°C (до модернизации 117°C), температура воздуха в нижней части башни 39°C (до модернизации 47°C), температура гранул после III секции аппарата кипящего слоя 35°C (до модернизации 37°C), отношение массового расхода воздуха к массовому расходу готового продукта 7,16 (до модернизации 8) [57].

Гранулы нитрата аммония с приемных конусов нижней части башни транспортером (14) подают на охлаждение в аппарат КС 22 (кипящего слоя)

(15). Подача воздуха до $100000 \text{ м}^3/\text{ч}$, при напоре вентиляторов 3,6 кПа, под решетку аппарата создает кипящий слой высотой 100-150 мм, при этом гранулы охлаждаются до диапазона температур 20-40°C. Гранулирование и последующее охлаждение в аппарате (15) уменьшает влажность гранул на 0,1-0,15% масс. от влажности поступающего в грануляционную башню плава.

Воздух из аппарата (15) содержит до $0,52 \text{ г/м}^3$ пыли нитрата аммония. Его подают в нижнюю часть башни гранулирования (16) на смешение с атмосферным воздухом, поступающим для охлаждения плава и образования гранул. Воздух сверху башни гранулирования поступает в промывной скруббер (9) на очистку.

Охлажденные гранулы NH_4NO_3 из аппарата (15) подают транспортером (14) во вращающийся барабан (11), в котором методом опрыскивания, обрабатывают 40% водным раствором диспергатора НФ. Из вращающегося барабана (11) гранулы нитрата аммония подают в электромагнитный сепаратор (12), в котором отделяют попавшие металлические предметы. Затем направляют в бункер (22), после которого гранулы подают на взвешивание и упаковку в полиэтиленовые или бумажные мешки. Упакованную в мешки гранулированную производственную аммиачную селитру транспортером (21) подают на склад. Очистку выходящего воздуха башни гранулирования (16), очистку сокового пара (конденсат сокового пара: $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 3 \text{ г/дм}^3$, $\text{HNO}_3 - 4 \text{ г/дм}^3$) и паровоздушной смеси выпарного аппарата ($\text{NH}_4\text{NO}_3 - 4-7 \text{ г/м}^3$, а $\text{NH}_3 - 3-5 \text{ г/м}^3$) проводят в шести промывных скрубберах тарельчатого типа (10), которые расположены в верхней части башни гранулирования.

Скруббер состоит из двух блоков, включающих три параллельно работающих секции. Секции состоят из двух ситчатых тарелок с отбойными элементами. Над верхней тарелкой установлены четыре фильтрующих элемента.

Под нижнюю промывную тарелку скруббера подают соковый пар и воздух на промывку. На верхнюю тарелку скруббера подают из бака (18) промывной раствор. Раствор, пройдя тарелки скруббера, возвращается в бак. Концентрацию до 20-25 %, масс. NH_4NO_3 , до 20 г/дм^3 HNO_3 в растворе поддерживают подачей в бак слабого раствора с 3-ей тарелки сепарационной зоны аппарата ИТН. На верхнюю

тарелку раствор подают насосом. Из линии подачи насоса часть раствора отбирают в сепарационную зону аппарата ИТН на вторую по ходу газа промывки тарелку.

После очистки на тарелках скруббера воздух проходит фильтрующие элементы и выбрасывается в атмосферу вентиляторами (9). На каждую секцию скруббера установлен вентилятор, производительностью до 100000 м³/ч. Массовая концентрация в выбрасываемом воздухе: NH_4NO_3 не более 0,1 г/м³, NH_3 – не более 0,05 г/м³. Применение скруббера обусловлено невысокой стоимостью при высокой эффективности очистки газов от частиц. Однако, при абразивном износе стенок скруббера имеют пониженный срок эксплуатации. Необходим дополнительной расход электроэнергии на подачу воды и газа.

Для повышения срока эксплуатации и эффективности системы очистки газов производства NH_4NO_3 известно применение фильтров, включающих элементы с нетканым ультратонким фильтровальным материалом (полиэстер, пропилен) высокой химической стойкости и прочности во влажном состоянии [58, 59].

В 1984г. в ГИАП разработан модернизированный агрегат АС-72М, в котором:

- Для дополнительной очистки газов в промывном скруббере (18) гранбашни установлены фильтрующие элементы. Скруббер имеет орошаемые штатные переливные тарелки, орошаемые раствором, содержащим: нитрат аммония 20-25%, азотная кислота - 20 г/л. После тарелок находятся специальные фильтры тонкой очистки из иглопробивного полотна ИПФА-1000.

- После донейтрализаторов (4) и (5) для улова непрореагировавшего аммиака добавлен скруббер-нейтрализатор (8).

- На выходе выпарного аппарата для промывки паровоздушной смеси установлен скруббер (7) с фильтрующей насадкой, включающий две зоны очистки. В первой зоне на тарелках циркулирующим подкисленным раствором селитры с массовой долей NH_4NO_3 (20-25) % паровоздушная смесь очищается от аммиака и брызг нитрата аммония. Во 2-й зоне на фильтрах из волокнистых материалов – от мелких брызг и аэрозольных частиц нитрата аммония до остаточной массовой концентрации 200 мг/м³. Двухступенчатая очистка газа сначала на стадии выпаривания затем на стадии гранулирования, снижает выброс вредных веществ в атмосферу.

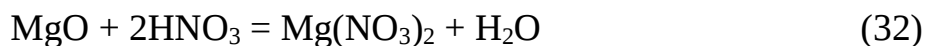
– В схеме КИПиА приборы измерения значения pH, измерения значений температур растворов и плава NH_4NO_3 , для повышения надежности защиты процесса от повышенных температур, в баках и насосах для перекачивания плава, в выпарном аппарате, и аппаратах ИТН, продублированы.

– Исключено потребление H_2SO_4 и H_3PO_4 и необходимость обработки гранул ПАВ, посредством применения магнизиальной добавки для кондиционирования.

Прочность образующихся гранул, определяется кинетикой и механизмом полиморфных превращений нитрата аммония при охлаждении, при замене последовательных полиморфных превращений модификаций $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$ на метастабильный переход $\text{II} \rightarrow \text{IV}$, который обеспечивается применением плава, содержащего H_2O менее 0,04-0,08%. Для усиления этого эффекта в чистый нитрат аммония вводят магнизиальную добавку [60, 61].

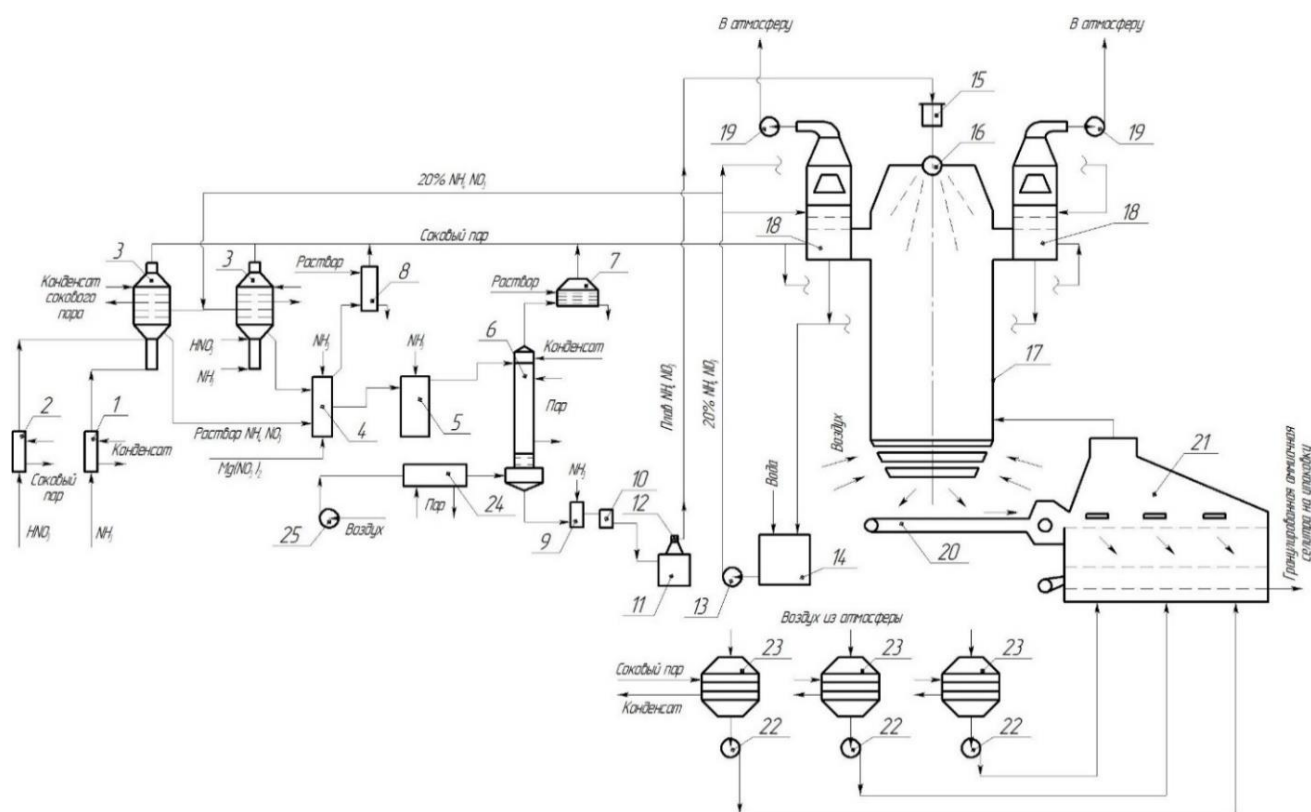
Добавка 0,2-0,5% масс., нитрата магния, в пересчете на MgO в плав, влажностью менее 0,25 % масс. обеспечивает метастабильный переход $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ при температуре не выше $50,8^\circ\text{C}$, что обеспечивает получение прочных гранул в процессе охлаждения гранул внизу башни и в аппарате с кипящим слоем.

Применение нитрата магния для кондиционирования продукта – отличительная особенность АС-72М. Одна массовая часть нитрата магния связывает около 0,7 массовых частей воды, в виде $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результате из плава нитрата аммония, содержащего до 0,5% воды, получается безводный продукт. В результате этого замедляется переход модификаций $\text{II} \rightarrow \text{III}$ и обеспечивается метастабильный переход $\text{II} \rightarrow \text{IV}$, что увеличивает прочность гранул. Раствор магнизиальной добавки получают растворением порошка каустического магнезита в азотной кислоте с массовой долей 35 %:



Реакцию разложения каустического магнезита проводят в реакторе периодического действия. Расчетное количество магнезита подают в 2-3 приема во избежание вскипания и выброса раствора из реактора, так как реакция протекает с выделением тепла. Время приготовления раствора составляет (3-5) часов,

перемешивание раствора осуществляется барботажом технологическим воздухом давлением (0,8-1) кгс/см². Полученный раствор с массовой долей нитрата магния 30-40 % и рН, равным 6, фильтруется, осадок отделяется и вывозится в отвал. Фильтрат направляют в сборник поз. 1, где смешивают с 50-60%-ной АК.



1 – Подогреватель газообразного NH_3 ; 2 – Подогреватель HNO_3 ; 3 – Аппарат ИТН; 4, 5 – донейтрализаторы; 6 – Выпарной аппарат; 7 – промыватель паровоздушной смеси; 8, 18 – Скруббер; 9 – донейтрализатор-гидрозатвор; 10 – фильтр плава NH_4NO_3 ; 11 – бак плава; 12 – насос погружной; 13 – насос; 14 – бак для раствора NH_4NO_3 ; 15 – Бак напорный; 16 – гранулятор; 17 – башня гранулирования; 19, 22, 25 – вентилятор; 20 – конвейер ленточный; 21 – аппарат охлаждения NH_4NO_3 в кипящем слое; 23, 24 – подогреватели/охладители воздуха, Рисунок 4 – Отечественная технология производства NH_4NO_3 (агрегат АС-72М)

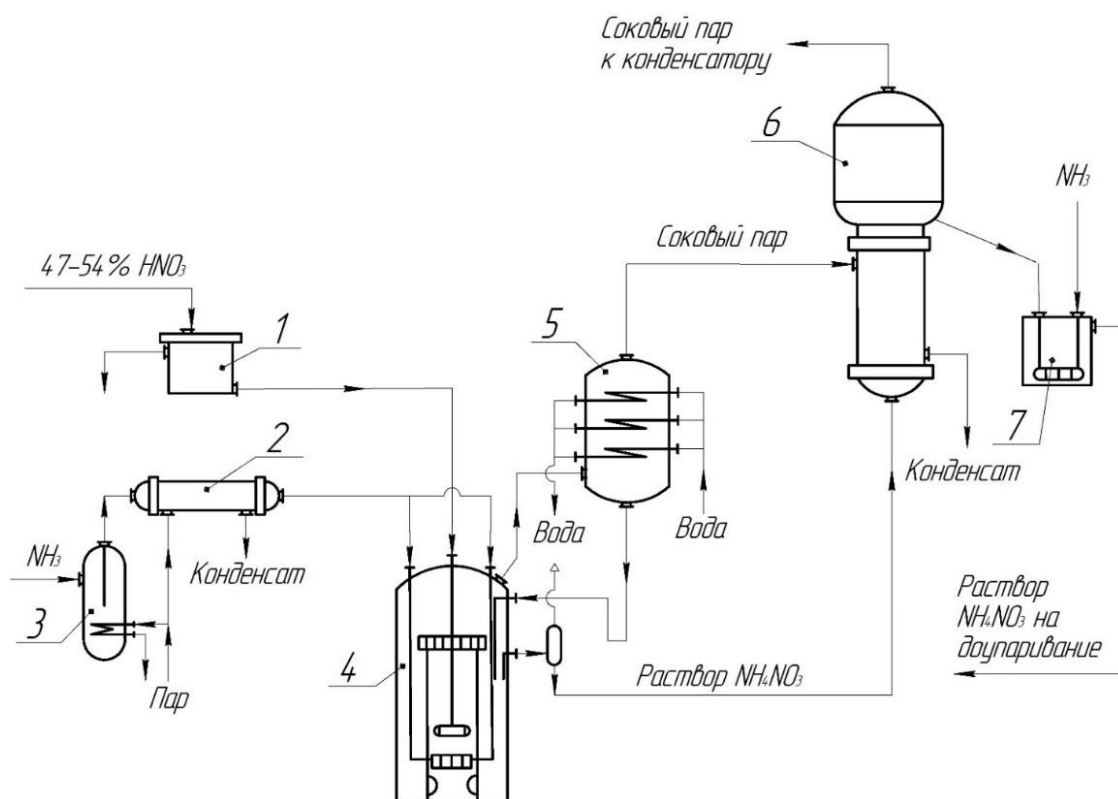
Раствор нитрата магния после фильтрации дозировочным насосом подается либо в аппарат ИТН поз. 3, либо в донейтрализатор поз. 4. Гигроскопическая точка НА равна ~ 60 %. Следовательно, при относительной влажности воздуха большей 60 %, NH_4NO_3 будет увлажняться. Добавка нитрата магния 1,2 % масс. понижает на 8-12 % гигроскопическую точку NH_4NO_3 , скорость поглощения влаги при этом увеличивается.

1.3 Анализ стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком

В промышленности реализованы следующие способы нейтрализации:

- 1) Под атмосферным давлением с применением нейтрализаторов и вакуум-выпарного аппарата [62, 63];
- 2) Под повышенным давлением.
- 3) Безупарочные способы.

Типовой промышленный способ нейтрализации раствора HNO_3 газообразным NH_3 в аппарате ИТН под атмосферным давлением с вакуум-выпарным аппаратом показан на рисунке 5.



- 1 – Бак HNO_3 ; 2 – Подогреватель NH_3 ; 3 – Сепаратор жидкого аммиака;
 4 – Аппарат ИТН; 5 – Промыватель-ловушка сокового пара; 6 – Вакуум-выпарной аппарат I ступени; 7 – Донеитрализатор.

Рисунок 5 – Типовой промышленный способ нейтрализации раствора HNO_3 газообразным NH_3 в аппарате ИТН под атмосферным давлением с вакуум-выпарным аппаратом

Газообразный аммиак (200-300 кПа), через сепаратор (3) затем подогреватель (2), подают в аппарат ИТН (4). 47-54% HNO_3 через напорный бак (1) подают в аппарат ИТН (4).

Соковый пар через крышку-завихритель (6) отделяют от образующегося раствора. Соковый пар выходит из аппарата ИТН под $P_{\text{изб.}}$ 5-20 кПа.

Раствор через гидрозатвор (7) и сепаратор (8) подают в вакуум выпарной аппарат (6), в котором соковым паром упаривают до 82-86% масс. NH_4NO_3 . Для безопасной доупарки, в аппарате (7). после выпаривания I ступени раствор перед подачей на доупаривание, донейтрализуют аммиаком до 0,1 г/л. Соковый пар очищают в промывателе (5) на трех ситчатых тарелках со змеевиками водного охлаждения. Конденсат сокового пара, после промывки сокового пара, содержит нитрата аммония не более 0,5-1 г/л.

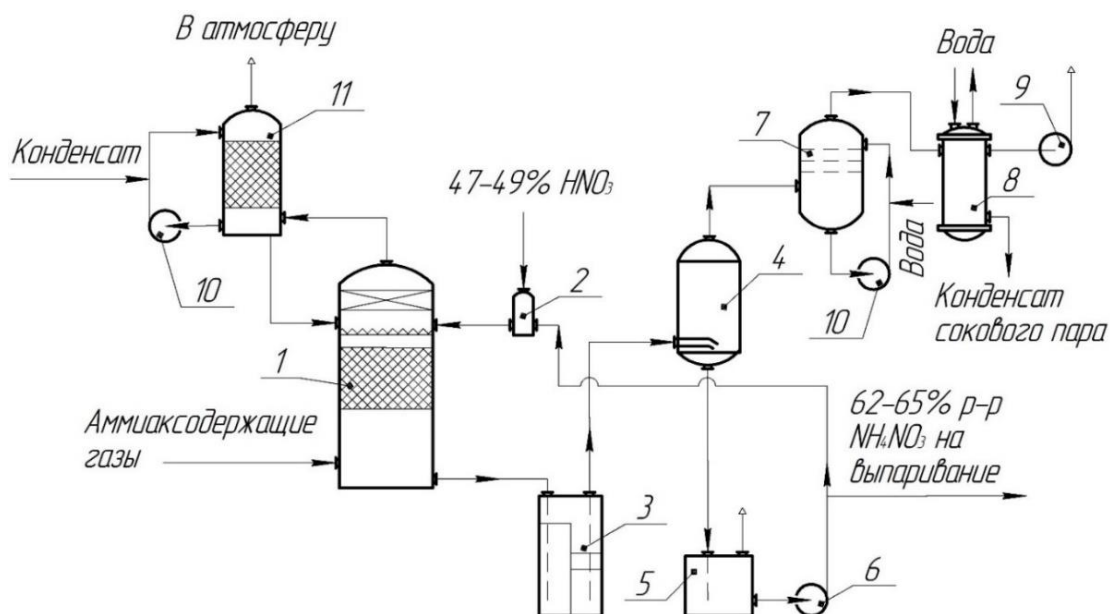
Производительность способа увеличивается от 600 до 750 т/сут при изменении наружного диаметра аппарата от 2600-3200 мм. Без предварительного подогрева из 47-49%-ной HNO_3 получают раствор 62-65% NH_4NO_3 , температура процесса 120°C. Из 54%-ной HNO_3 получают 72-80% -ный раствор NH_4NO_3 , температура процесса 130°C.

Промышленный способ нейтрализации HNO_3 под атмосферным давлением в скруббере-нейтрализаторе с вакуум-испарителем показан на рисунке 6.

Аммиак содержащие газы [NH_3 – 30-45% (об.), остальное CO_2 , N_2 , H_2 , H_2O] под давлением 20-30 кПа подают снизу в скруббер-нейтрализатор (1). Скруббер включает насадку, состоящую из колец Рашига (полуфарфоровые из кислотостойкой стали). В смесителе (2) циркулирующий 62-64%-ный раствор NH_4NO_3 смешивают с 47-49%-ной HNO_3 . Смесь с температурой 70-75°C сверху противотоком подают в скруббер-нейтрализатор (1) на орошение насадки.

Из скруббера-нейтрализатора (1) раствор через гидрозатвор (3) отбирается в вакуум-испаритель (4), в котором при 80-87 кПа раствор вскипает и охлаждается до 70-75°C. Пар вскипания подают в промыватель (7), затем в конденсатор (8). Охлажденный раствор поступает в сборник (5), откуда насосом (6) через смеситель (2) его подают на орошение в скруббер-нейтрализатор (1). Часть раствора отбирают

на выпаривание. Инертные газы очищают от брызг NH_4NO_3 в брызгоотбойнике скруббера (1). Затем очищают от паров HNO_3 или NH_3 в промывателе (1), и выбрасывают в атмосферу.



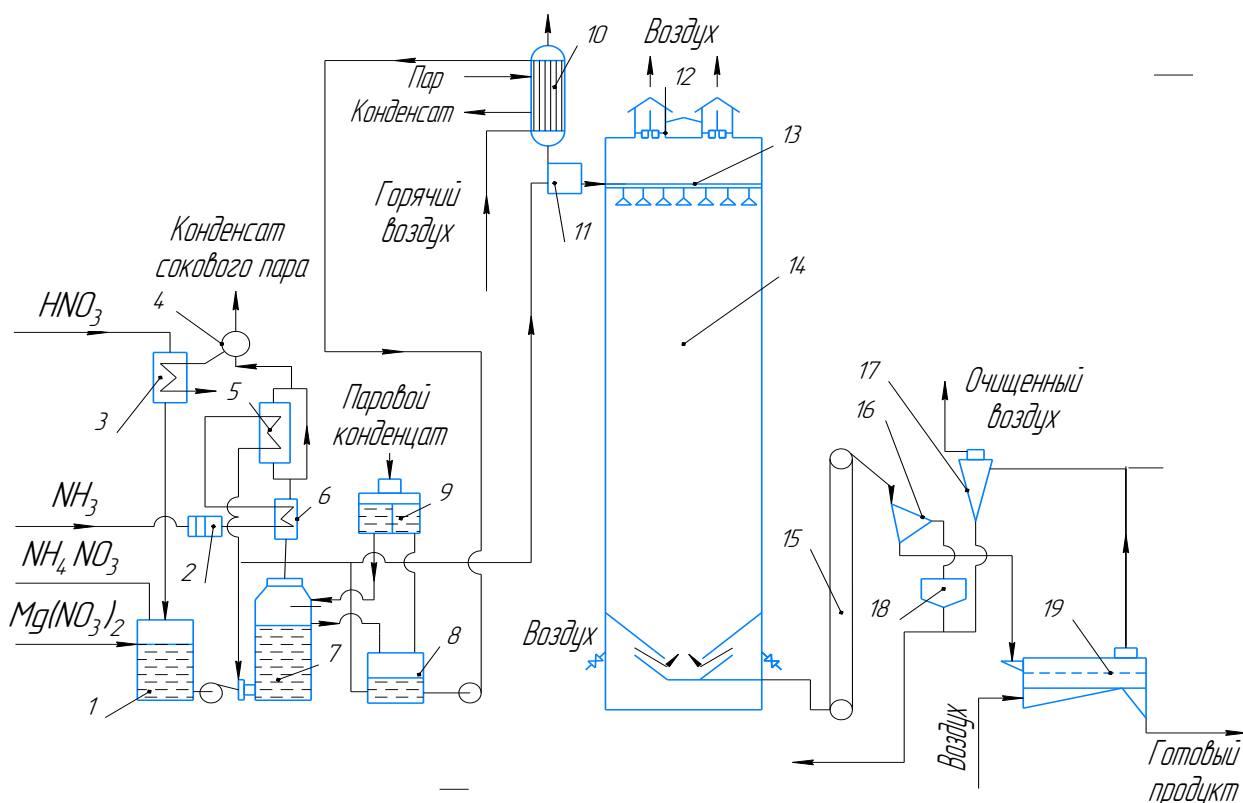
1 – Скруббер-нейтрализатор; 2 – Смеситель; 3 – Гидрозатвор с воздушником;
4 – Вакуум-испаритель; 5 – Сборник; 6 – Насос; 7 – Промыватель; 8 – Конденсатор;
9 – Вакуум-насос 10 – Циркуляционный насос; 11 – Промыватель сокового пара;
Рисунок 6 – Промышленный способ нейтрализации HNO_3 аммиак содержащими газами в скруббере-нейтрализаторе под атмосферным давлением с вакуум-испарителем

Способ позволяет проводить процесс нейтрализации и процесс выпаривания воды из раствора за счет тепла нейтрализации в разных аппаратах: скруббере-нейтрализаторе и вакуум-испарителе. Позволяет использовать в качестве сырья газы дистилляции цеха карбамида, также танковые и продувочные газы производства аммиака, которые содержат инертные, не участвующие в процессе нейтрализации газы.

Температуру в скруббере-нейтрализаторе поддерживают циркуляцией раствора нитрата аммония между нейтрализатором и вакуум-испарителем. Меняя кратность циркуляции от 10 до 15 объемов на 1 объем продукционного раствора.

Вакуум-испаритель позволяет полностью использовать теплоту процесса нейтрализации для концентрирования раствора NH_4NO_3 . Однако не позволяет использовать тепло сокового пара.

Способ производства нитрата аммония под атмосферным давлением фирмы «Ай-Си-Ай» (Англия) (рисунок 7), предполагает две ступени нейтрализации. Азотную кислоту предварительно подогревают конденсатом сокового пара в подогревателе (3) и подают в смеситель (1). Раствор нитрата магния получают на отдельной установке растворением углекислого магния (магнезита) в 57%-ной азотной кислоте. Из смесителя (1) раствор 50,1% HNO_3 , 14,8% NH_4NO_3 ; 35,1% H_2O , подают в нейтрализатор первой ступени (7), где нейтрализуют газообразным аммиаком до значения pH 3-4. Для получения газообразного аммиака жидкий аммиак, через фильтр (2), подают в испаритель (6), затем в теплообменник (5) где теплом сокового пара подогревают температуры около 80°C и подают в нижнюю часть нейтрализатора (7) через распределительные устройства.



- 1 – Емкость для растворения некондиционных гранул нитрата аммония и магнезиальной добавки 2 – Фильтр аммиака 3 – Подогреватель азотной кислоты; 4 – Конденсатор; 5 – Подогреватель газообразного аммиака; 6 – Испаритель аммиака; 7 – Нейтрализатор первой ступени; 8 – Нейтрализатор второй ступени; 9 – Бак конденсата; 10 – Выпарной аппарат; 11 – Напорный бак; 12 – Вентиляторы; 13 – Разбрызгиватели плава; 14 – Грануляционная башня; 15 – Элеватор 16 – Грохот; 17 – Циклон; 18 – Дробилка; 19 – Аппарат для охлаждения в псевдоожиженном слое.

Рисунок 7 – Производство НА способом фирмы Ай-Си-Ай (Англия).

Из нейтрализатора первой ступени 87-89%-ный раствор нитрата аммония подают в нейтрализатор второй ступени (8), куда подают газообразный аммиак для донейтрализации раствора до значения pH 6.

Более высокие значения pH в нейтрализаторе второй ступени увеличивают содержание аммиака в соковом паре, однако количество аммиака выделяется значительно меньше, чем в нейтрализаторе первой ступени. Таким образом нейтрализация в две ступени позволяет уменьшить потери аммиака, возрастающие с повышением pH раствора и сокращает общие потери аммиака в 5-10 раз, относительно нейтрализации в одну ступень. Снижение потерь аммиака на стадии нейтрализации дополнительно обеспечивает автоматическая система регулирования с точностью 0,2 единиц значения pH.

Процесс нейтрализации проводят в диапазоне температур 145-165°C. В случае резкого повышения температуры в нейтрализаторах (7) и (8) предусмотрено разбавление раствора нитрата аммония охлажденным конденсатом сокового пара из емкости (9). После второй ступени нейтрализации получают 89%-ный раствор нитрата аммония, который центробежным насосом подают в выпарной аппарат (10). Внутри трубок выпарного аппарата, по которым стекает плав, подают воздух, нагретый до 190°C в подогревателе, насыщенным паром давлением 1,3 МПа. (13 кгс/см²). Пар подают в межтрубное пространство трубчатки выпарного аппарата (10). Пройдя трубки, конденсат выпускают в испарительную камеру где давление снижается до 0,3 МПа (3 кгс/см²). Получают пар низкого давления, используемый для обогрева трубопроводов с раствором нитрата аммония. Два выпарных аппарата обеспечивают получение 1600 т/сут. плава, концентрации около 99,5%.

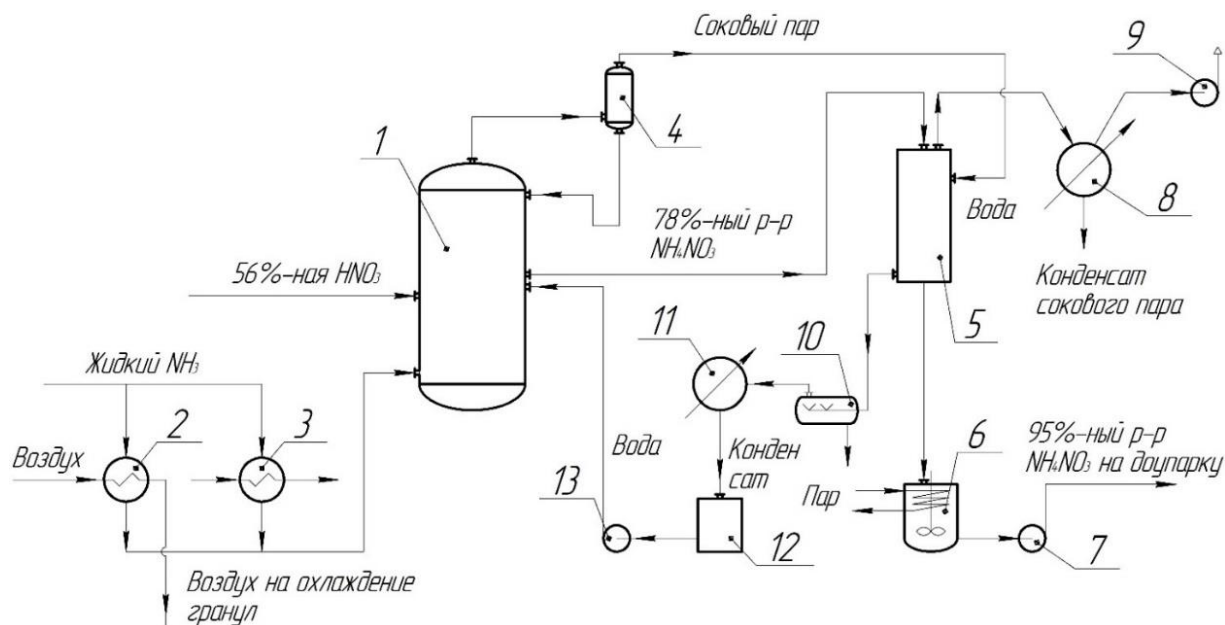
В процессе упаривания происходит частичное разложение нитрата аммония, с подкислением плава. Поэтому плав подщелачивают газообразным аммиаком в емкости напорного бака (11), из которого плав подают в разбрызгивающее устройство в виде розеток-разбрызгивателей (13), для равномерного орошения сечения башни гранулирования (14).

Башня гранулирования, железобетонной конструкции высота 73 м, внутри футерована алюминиевой фольгой толщиной 0,3 мм. В верхней части башни установлены вентиляторы (12), обеспечивающие поступление холодного воздуха снизу в башню через люки на охлаждение капель плава встречным потоком, которые падают на коническое днище башни в виде твердых гранул. Гранулы вибротранспортером передают, к элеватору (15), затем на грохот (16). На грохоте отделяют товарную фракцию со средним размером гранул 1,7 мм. Гранулы крупнее 3 мм и мельче 1 мм направляют через дробилку (18) на растворение в емкость поз. 1. Товарную фракцию подают в аппарат с псевдоожиженным слоем (19), где охлаждают до температуры около 40°C. Воздух из аппарата (19) очистки от пыли нитрата аммония в циклоне (17), которую из циклона направляют в емкость (1) для растворения и возврата в технологический цикл.

Промышленный способ нейтрализации под повышенным давлением показан на рисунке (8), в котором 56%-ную HNO_3 подают без предварительного подогрева в нейтрализатор (1). Жидкий аммиак испаряют атмосферным воздухом в испарителе (2) или конденсатом сокового пара в испарителе (3). В нейтрализаторе (1) при температуре около 180°C под давлением 350 кПа. получают примерно 78% раствор NH_4NO_3 . В процессе поддерживают нейтральную или слабощелочную среду. Соковый пар из нейтрализатора (1) подают в выпарной аппарат (5) на обогрев. Образующийся конденсат, дросселированный в сборник (10) вскипает. Образующийся конденсат пара вторичного вскипания в конденсаторе (11) (содержание аммиака 10-12 г/л) насосом (13) подают в нейтрализатор (1).

Раствор из нейтрализатора (1) подают в выпарной аппарат на упаривание. Раствор упаривается до 95%, при остаточном давлении 30 кПа. Упаренный раствор стекает в сборник (6). Насосом (7) упаренный раствор подают на доупарочные аппараты. Пар упаривания поступает в конденсатор (8). Содержащийся в паре NH_3 (до 2 г/л) нейтрализуют азотной кислотой до 10 г/л NH_4NO_3 . Нейтрализованный пар подают на орошение абсорбционных колони производства HNO_3 . Расход аммиака (220 кг на 1 т NH_4NO_3) превышает расходные нормы отечественных способов нейтрализации в слабокислой среде под атмосферным давлением.

Применение 55-57% азотной кислоты позволяет двойное использование тепла нейтрализации, и экономию свежего пара на стадии доупаривания раствора. Однако, высокая температура процесса нейтрализации способствует частичному разложению нитрата аммония, увеличению количества паров азотной кислоты, аммиака и аэрозоля нитрата аммония в соковом паре.

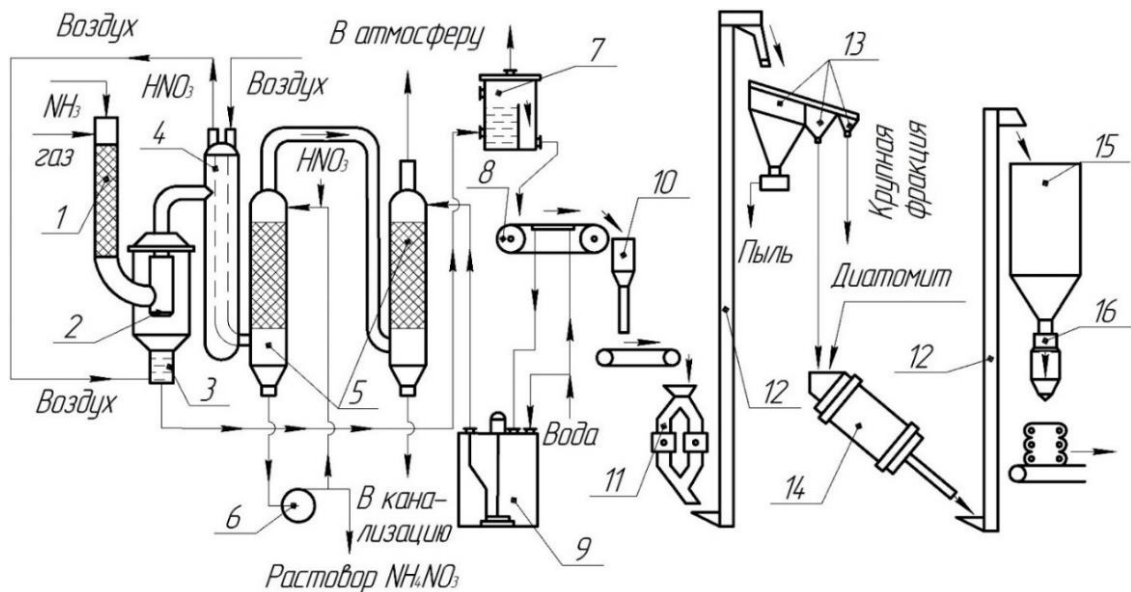


1 – Нейтрализатор; 2, 3 – Испаритель аммиака; 4 – Сепаратор; 5 – Выпарной аппарат; 6 – Сборник; 7 – Насос; 8 – Конденсатор; 9 – Вакуум насос; 10 – Сборник; 11 – Конденсатор вторичного пара; 12 – Сборник; 13 – Насос.

Рисунок 8 – Промышленный способ нейтрализации HNO₃ под повышенным давлением

Безупрочный способ производства нитрата аммония Стенгеля 1951 г. США, показан на рисунке (9) [74], в котором HNO₃, (57-60%) подогревают до 100-120°C. NH₃ подогревают до 120-140°C. Процесс нейтрализации проводят при небольшом избытке аммиака при температуре ~200°C под давлением 0,34 МПа в цилиндрическом реакторе-нейтрализаторе (1) малого объема, диаметром 0,4 м высотой 3 м, изготовленного из кислотостойкой стали. Температуру процесса регулируют степенью подогрева азотной кислоты. В реакторе-нейтрализаторе (1) менее чем за 1 с в зоне реакции температура поднимается до 200-230°C большая часть воды испаряется и в реакционной части нейтрализатора образуется парожидкостная эмульсия, которая поступает в центробежный сепаратор (2),

работающий под остаточным давлением 4,5 кПа (460 мм вод. ст.). Эмульсия находится в нем не более 5 с. 98% плав нитрата аммония стекает по насадке в нижнюю часть сепаратора (2), где продувается очищенным воздухом, подогретым в подогревателе-конденсаторе (4) до 204-205°C. Горячий воздух уносит пары воды, ее содержание в плаве понижается 0,2%. Затем плав при температуре 193-205°C поступает в распределительный бак (7), из которого плав направляют в башню гранулирования, или на охлаждаемую водой движущуюся металлическую ленту (8). Тонкий слой плава затвердевает, затем слой продукта толщиной около 6 мм срезают с ленты, дробят, рассеивают на ситах, опудривают и отправляют на упаковку. Замена металлических охлаждающих лент на башню гранулирования упрощает технологическую схему, на 20-30% уменьшает капиталовложения.



- 1 – Реактор-нейтрализатор 2 – Сепаратор 3 – Нижняя часть сепаратора для продувки кислоты воздухом 4 – Подогреватель-конденсатор 5 – Промывные скрубберы 6 – Насос 7 – Распределительный бак 8 – Движущая стальная лента 9 – Сборник 10 – Дробилка 11 – Дисковый питатель 12 – Элеваторы 13 – Вибрационные сита 14 – Барабан для опудривания диатомитом 15 – Бункер для готового продукта 16 – Весы

Рисунок 9 – Безупарочный способ получения нитрата аммония (Стенгеля)

Воздух и пары воды, из сепаратора (2), при 204-232°C подают в межтрубное пространство подогревателя-конденсатора (4), на подогрев воздуха, подаваемого в нижнюю часть сепаратора (3). Затем они поступают на очистку через скрубберы с

насадкой (5). Первый скруббер (диаметр 1,5 м, высота цилиндрической части 3,6 м) предназначен для улова капель плава, уносимых воздухом, и для нейтрализации аммиака азотной кислотой орошается циркулирующим раствором нитрата аммония. Часть циркулирующего раствора (в виде 20%-ного раствора NH_4NO_3) передается в бак – хранилище азотной кислоты. Из первого скруббера, пары воды поступают под насадку второго скруббера (5), орошаемую водой из сборника (9). Вода снизу скруббера через дренажное устройство отводится, а очищенный воздух выбрасывается в атмосферу. Коэффициент использования сырья (по содержанию связанного азота в сырье и продукте) достигает 98%.

Недостатком безупарочного способа являются:

Применение свежего пара давлением 0,88-0,98 МПа для подогрева аммиака и азотной кислоты. Дополнительный расход электроэнергии на циркуляцию в скрубберах растворов NH_4NO_3 и возврат их в производственный процесс. Интенсивная коррозия теплообменной аппаратуры подогрева азотной кислоты. Частичное разложение нитрата аммония и увеличение количества аммиака в соковом паре при высокой температуре ($\sim 220^\circ\text{C}$) проведения процесса нейтрализации. Конденсат сокового пара содержит примеси аммиака и требует очистки конденсата.

Для сокращения потерь аммиака и уменьшения загрязнения окружающей среды сточными водами предложен модернизированный способ получения нитрата аммония под давлением, отличающийся тем, что 40-100% сокового пара смешивают с жидким NH_3 при температуре 60-170 $^\circ\text{C}$ и давлении 20,2-607,9 мПа, полученную газообразную смесь направляют на стадию нейтрализации.

При использовании 82%-ной азотной кислоты с температурой 20 $^\circ\text{C}$ при нейтрализации смесью аммиака и пара, имеющего температуру 170 $^\circ\text{C}$ способ позволяет получать 100% плав НА [64] и повысить степень использования сокового пара до 100%, посредством его смешения и испарения жидкого аммиака. Образующаяся смесь газообразного аммиака и пара, направляется на нейтрализацию. Содержание аммиака в конденсате сокового пара не превышает санитарные нормы (2,4 мг/л). Предлагаемый способ упрощает технологический

процесс получения нитрата аммония под давлением, снижает потери сырья. Уменьшает загрязнение окружающей среды сточными водами и выходящими газами, содержащими примеси аммиака.

Всем рассмотренным промышленным способам производства нитрата аммония присуща проблема образования значительных количеств аэрозоля нитрата аммония на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Данное явление является причиной потерь продукта и загрязнения окружающей среды, и поэтому должно быть ликвидировано, или, по крайней мере, минимизировано его влияние. Наиболее эффективны промышленные способы нейтрализации азотной кислоты аммиаком при атмосферном давлении с использованием тепла нейтрализации [65].

В настоящее время кроме синтетического газообразного аммиака в производстве НА применяют в качестве сырья аммиак-содержащие газы систем синтеза карбамида. В среднем на 1 тонну карбамида приходится хвостовых газов, содержащих 1,4-1 тонн аммиака. Такое количество аммиака позволяет получить 6,5-4,6 тонн нитрата аммония. Процесс нейтрализации аммиак-содержащих газов в отличии от процесса нейтрализации синтетического газообразного аммиака с использованием ИТН, проводят в скрубберах-нейтрализаторах.

1.4 Анализ известных способов повышения производительности и сокращения процесса образования тумана при нейтрализации азотной кислоты аммиаком

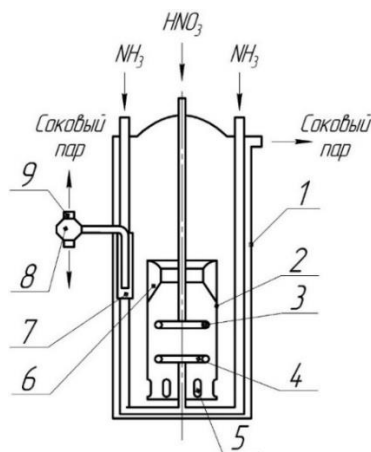
В промышленности широко применяются устройства для получения нитрата аммония – аппараты типа ИТН и скрубберы-нейтрализаторы [66].

В 1928 году [67] предложен аппарат-нейтрализатор в виде устройства барботажного типа. В котором нейтрализатор соединен трубопроводом с колонной ловушкой аммиака, затем с теплообменником обогрева азотной кислоты, поступающей в нейтрализатор. Нейтрализатор дополнительно соединен с вакуум-аппаратом, для окончательного выпаривания продукционного раствора нитрата аммония. Устройство стало прототипом виду современных аппаратов ИТН в

котором нейтрализатор и ловушка для аммиака объединены в одном корпусе аппарата (рисунок 10).

Аппарат ИТН содержит цилиндрический корпус (1) в котором установлен реакционный стакан (2). Вниз реакционного стакана (2), через барботеры (3) и (4) в раствор подают HNO_3 и NH_3 .

За счет теплоты реакции образуется паровоздушная смесь, создается подъемная сила и разрежение, которое приводит к циркуляции раствора.



- 1 – Корпус; 2 – Реакционный стакан; 3 – Барботер азотной кислоты;
 4 – Барботер аммиака; 5 – Циркуляционные отверстия;
 6 – Завихритель; 7 – Гидрозатвор;
 8 – Сепаратор; 9 – Штуцер вывода сокового пара.

Рисунок 10 – Аппарат-нейтрализатор барботажного типа ИТН

Кратность циркуляции зависит от величин зазора кольцевого пространства между реакционным стаканом и корпусом аппарата и размера циркуляционных отверстий (5). При увеличении концентрации азотной кислоты и температуры аммиака и азотной кислоты на входе в аппарат происходит увеличение интенсивности парообразования и увеличение кратности циркуляции.

Соковый пар в завихрителе (6) отделяют от циркулирующего раствора. Раствор под действием разрежения по кольцевому зазору движется вниз, затем через циркуляционные отверстия (5) поступает вниз реакционного стакана. Продукционный раствор через гидрозатвор (7) отбирают в сепаратор (8), в котором через штуцер (9) отделяют соковый пар. Без предварительного подогрева из 47-49 % HNO_3 получают 62-65% раствор NH_4NO_3 , при температуре процесса

120°C. При подаче 54% HNO_3 получают 72-80% раствор, при температуре процесса 130°C [28]. Устройство аппарата обеспечивает перемешивание за счет эрлифта, без дополнительных затрат энергии.

Однако высокая кратность перемешивания обеспечивается только при подаче в реакционный стакан горячей 56% азотной кислоты и подогретого 100% аммиака. Поэтому способ не позволяет эффективно перерабатывать газы дистилляции производства карбамида, содержащие около 80% масс. аммиака и инертные газы. Подача в зону реакции горячей азотной кислоты высокой концентрации быстро корродирует и выводит реакционный стакан из строя, способствует образованию повышенного количества аэрозоля нитрата аммония.

Способ подачи и устройство завихрителя аппарата не позволяют осуществлять достаточно полную сепарацию сокового пара от раствора.

Существует проблема сокращения потерь связанного аммиака и уменьшения загрязненности сокового пара при существующем способе подачи NH_3 и концентрированной HNO_3 на входе в аппарат. Решение проблемы можно достигнуть разработкой нового способа подачи избытка азотной кислоты обеспечивающего её низкую концентрацию в зоне реакции.

Устройство современного аппарата ИТН (рисунок 11) выполнено в вертикальном исполнении, цилиндрической формы. Включает две части – реакционную и сепарационную.

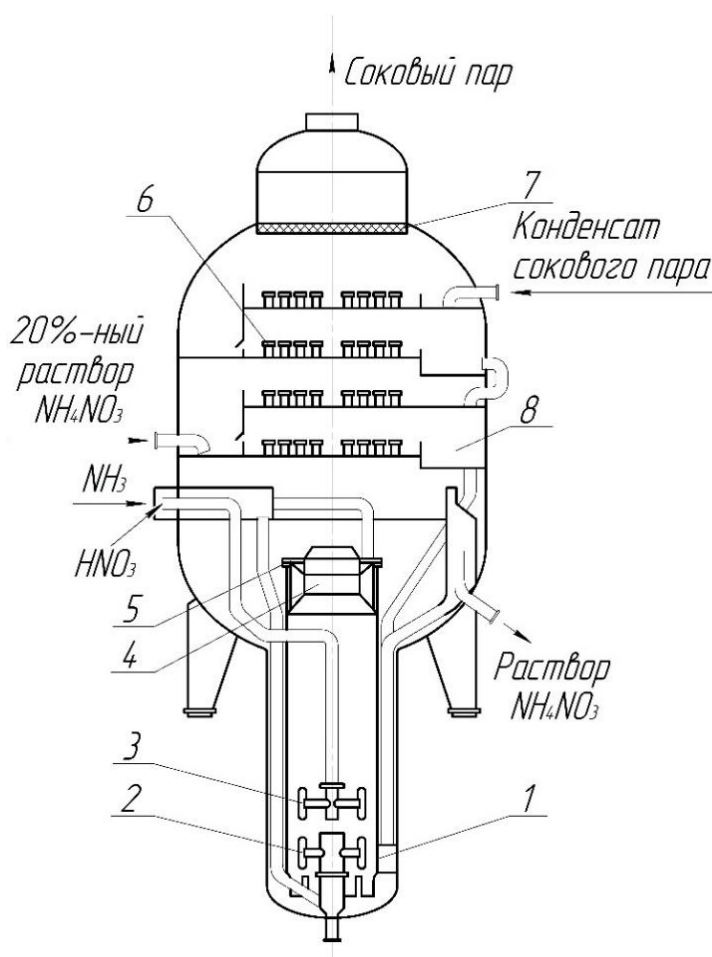
Общая высота аппарата – 10070-10730 мм.

Высота реакционной части – 4775-5646 мм, диаметр – 1600 мм. Реакционный стакан (диаметр 1200 мм, высота 4200 мм) снабжен отверстиями для циркуляции раствора. Внутри стакана размещено барботажное устройство подачи газообразного аммиака (2), распределительное кольцо подачи азотной кислоты (3). Циркуляция парожидкостной смеси осуществляется за счет аэрлифта, аналогично аппарату (10).

Высота сепарационной части – 5295-5084 мм, диаметр – 3800 мм. Отмывка сокового пара от брызг раствора нитрата аммония и паров азотной кислоты проводится 20% – ным раствором нитрата аммония, затем конденсатом сокового

пара на колпачковых тарелках (6). Для изготовления скрубберов-нейтрализаторов и аппаратов ИТН применяют материал [68, 69] из нержавеющей стали 000Х18Н11. Барботажные устройства из титана.

В аппарате ИТН парожидкостная смесь проходит через щелевой зазор завихрителя в испарительную часть, со скоростью до 50-60 м/сек [66]. В результате соковый пар, эжектируя и увлекая жидкую фазу с большой скоростью устремляется вверх. Поэтому устройство завихрителя не обеспечивает полной сепарации. Увлеченные брызги раствора нитрата аммония, пары азотной кислоты и аммиак теряются. Кроме того, при повышенных нагрузках дополнительно установленный над аппаратом брызгоотбойник не отделяет всю жидкость.



- 1 – Реакционный стакан; 2 – Барботер аммиака; 3 – Барботер азотной кислоты;
4 – Диффузор; 5 – Сепарирующее устройство-завихритель; 6 – Колпачковая тарелка; 7 – Брызгоотбойник; 8 – Промыватель.

Рисунок 11 – Аппарат ИТН применяемый в агрегатах АС-72, АС-72М

Для устранения перечисленных недостатков и увеличения производительности ИТН предлагается техническое решение [66] для уменьшения эжекции и соответствующих потерь брызг раствора с соковым паром, в виде дополнительной барботажной тарелки установленной между нейтрализационной и испарительной частью аппарата. Тарелка создаёт сопротивление и снижает скорость потока паров на выходе из слоя жидкости в 10-12 раз. Одновременно позволяет увеличивать производительность на 50-70%.

Однако в широком диапазоне изменения нагрузок на аппарат рассмотренное техническое решение также не позволяет достаточно эффективно распределять взаимодействующие реагенты в реакционном объеме, что приводит к повышенным потерям связанного азота. Не решает проблему уменьшения циркуляционного объема в зоне реакции, что обуславливает значительную инерционность и металлоемкость аппарата ИТН.

С целью сокращения потерь связанного азота и увеличения производительности предложен аппарат для получения НА, реакционная часть которого в нижней части кольцевого зазора на уровне циркуляционных отверстий содержит горизонтальную перфорированную распределительную перегородку для распределения аммиака, под которой тангенциально расположен патрубок ввода аммиака в циркулирующий раствор.

На уровне решетки внутри реакционного стакана расположена форсунка подачи азотной кислоты с завихрителем. Верхний торец кольцевого зазора включает горизонтальную ситчатую тарелку с тангенциальными направляющими перегородками. Образуется циркуляционный контур, который сочетает винтообразные (вихревые) движения, создаваемые кинетической энергией газожидкостного потока, проходящего через ситчатую тарелку с тангенциальными направляющими. Вихревые потоки обеспечивают эффективное взаимное проникновение реагентов. За счет интенсификации тепло-массообмена повышают производительность аппарата. Способ взаимодействия реагентов в коаксиальном объеме повышает устойчивость и сглаживает пульсации гидродинамического режима в широком диапазоне изменения нагрузки на аппарат. Улучшается

кратность циркуляции и снижаются коррозионные свойства разбавленной в потоке кислоты.

Известен способ [69] сокращения потерь аммиака и нитрата аммония в котором исходный аммиак, предварительно подогретый выше температуры плавления выходящего плава, используют для концентрирования раствора нитрата аммония в выпарном аппарате. Образующуюся смесь паров воды и аммиака подают на стадию нейтрализации. Поступающая смесь устраняет локальные перегревы, вызывающие повышенное разложение нитрата аммония и способствует развитию поверхности контакта фаз. При этом процесс нейтрализации может быть осуществлен на провальных тарелках или в циркуляционном контуре аппарата.

В промышленных агрегатах под атмосферным давлением теплом сокового пара подогревается азотная кислота. При этом основное количество сокового пара не используется, а смешивается с воздухом, выбрасываемым из башни гранулирования, что энергетически неэкономно.

Проведение процесса нейтрализации под избыточным давлением (1,1 Мпа и температуре 230°C) позволяет [70] интегрировать два близких производства азотной кислоты и производство нитрата аммония, используя на стадии нейтрализации подогрев аммиака и азотной кислоты бросовым теплом нитрозного газа температурой 120-130°C, при этом охлаждая нитрозный газ. А соковый пар со стадии нейтрализации подавать в линию хвостового газа после абсорбционной колонны на турбину. Охлаждение нитрозного газа отдельных агрегатов производства азотной кислоты до температур 60°C, перед его подачей в абсорбционную колонну проводят в холодильниках-конденсаторах, при этом затрачивается энергия холода оборотной воды. Использование тепла нитрозного газа в производстве нитрата аммония позволит, уменьшить потребление оборотной воды на его охлаждение. При этом подача сокового пара стадии нейтрализации в линию хвостового газа после абсорбционной колонны на турбину дополнительно повысит энергоэффективность производства азотной кислоты и оптимизирует водный баланс производства нитрата аммония.

Все рассмотренные выше способы, направлены на обеспечение и повышение кратности циркуляции, однако не решают кардинально проблему интенсификации технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония и одновременного сокращения выбросов вредных веществ.

1.5 Постановка задач исследования

Уровень и тенденции развития технологии и техники производства нитрата аммония [71]:

Состоят в повышении производительности процесса получения нитрата аммония и снижении выноса аэрозоля нитрата аммония и паров азотной кислоты за счет усовершенствования устройства агрегата [72]; в снижении потерь связанного азота при получении концентрированного раствора нитрата аммония за счет нейтрализации азотной кислоты аммиаком в устройстве горизонтального трубчатого реактора, осуществляя возврат производственного раствора на нейтрализацию в объемном соотношении, равном (1-5) : 1 [73].

Направлены на модернизацию процесса и конструкции, обеспечивающих снижение капитальных затрат посредством проведения процесса под давлением, $(6-7) \cdot 10^2$ кПа при температуре 170-180°C в трубчатом реакторе [74]; на достижение высокой концентрации производственного раствора NH_4NO_3 , при этом процесс нейтрализации ведут при давлении до 1,1 МПа и температуре до 230°C [75]; с использованием тепла кипящего раствора [76] для упаривания раствора нитрата аммония до концентрации 96-99,8%.

Основными тенденциями развития производства нитрата аммония являются усовершенствование способа и устройства технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Направлены на достижение высокой концентрации раствора нитрата аммония, на полное использование тепла нейтрализации, и снижение затрат [74, 75, 76].

Наиболее перспективным техническим решением является производство нитрата аммония в агрегате с внешним контуром циркуляции [72]. Однако предлагаемый способ получения нитрата аммония и устройство для его

осуществления по указанному способу не исключает повышенное образование аэрозоля нитрата аммония. Проблема заключается в том, что реакция взаимодействия аммиака с азотной кислотой в предлагаемых способах и устройствах протекает не только в жидкости, но и в газе из-за применения азотной кислоты высокой концентрации в зоне реакции. В газе образуется аэрозоль, который, в агрегатах АС-72, АС-72М, скрубберами достаточно эффективно не улавливается.

Решения по модернизации ГИАП [52], при увеличении производительности агрегата АС-72 до 2400 т/сутки и снижении количества выбросов в атмосферу включают технические мероприятия, (рисунок 12) направленные на:

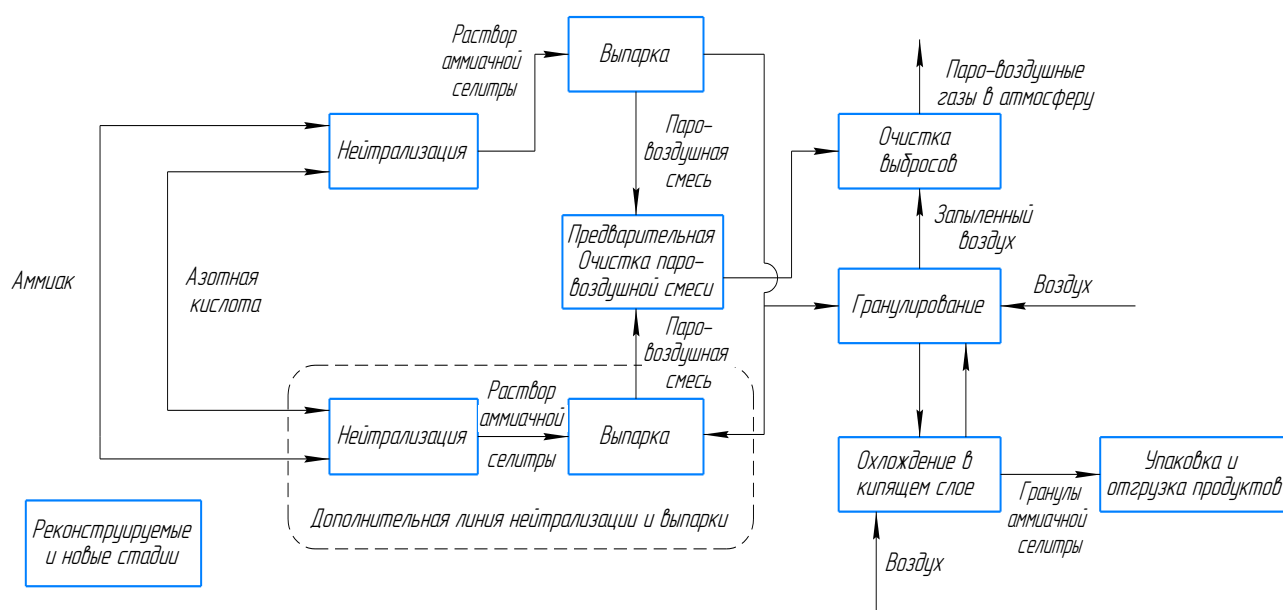


Рисунок 12 – Комплексные решения ГИАП по модернизации агрегата АС-72

1) Увеличение подачи воздуха в башню на охлаждение плава и кристаллизацию гранул нитрата аммония.

2) Применение виброприллеров, обеспечивающих равномерное орошение сечения башни и исключающих налипание плава на стенки башни.

3) Реконструкция узла охлаждения, которая заключается в расширении охладителя в кипящем слое, а также увеличении производительности узла кондиционирования воздуха.

4) Внедрение узла предварительной очистки паровоздушной смеси, поступающей от выпарных аппаратов.

5) Реконструкция существующего скруббера.

6) Установка дополнительной линии нейтрализации и выпарки (на существующем типовом оборудовании).

Анализ подходов ОАО «НИИК» к увеличению мощности агрегатов производства нитрата аммония с 56,7 т/ч до 80-90 т/ч показал наличие резервов оборудования на стадии выпарки и гранулирования при форсированных нагрузках.

При реализации технического перевооружения предлагается [77]:

ОАО «НИИК» в стадии проектной документации предложено выполнить модернизацию внутренних устройств в реакционной и сепарационной части типовых аппаратов ИТН. Вид аппарата ИТН после предлагаемой модернизации представлен на рисунке 13.

Аппарат ИТН по проекту АС-72М рассчитан на нагрузку по раствору нитрата аммония до 31 т/ч. Предлагаемое ОАО «НИИК» увеличение мощности агрегата до 80 т/ч увеличивает нагрузку каждого ИТН до ~44 т/ч (на 42 %), приводит к увеличению скоростей потоков. Соответствующее увеличение гидравлического сопротивления на подаче исходных реагентов из барботеров может вызывать повышенную вибрацию и отрыв барботажных устройств.

Снижение уноса вредных веществ с соковым паром при увеличении нагрузки на аппарат достигается уменьшением диаметра колпачков и увеличением рабочей площади промывной тарелки. Которая обеспечивает на нагрузке 80 т/ч снижение скорости потока в рабочем сечении аппарата. Минимизации вторичного брызгоуноса достигается заменой сетчатых демистеров сетчатым сепаратором, расположенным вертикально, и организацией отвода уловленных капель.

Оценка уровня развития науки, техники и технологии в исследуемой области выявило, что существующие подходы и научное обоснование технических решений по модернизации, позволяющих одновременно интенсифицировать процесс нейтрализации, повысить производительность и одновременно эффективно решить проблему экологии практически отсутствуют.

Известные промышленные устройства, способы и технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония имеют существенные недостатки, такие как образование повышенного количества аэрозоля нитрата аммония, повышенная концентрация аммиака и азотной кислоты в газовых выбросах. Теоретический анализ и заводские данные показывают, что проблема образования аэрозоля нигде не освещена в достаточной мере, что модернизации стадии нейтрализации, направленной одновременно на интенсификацию процесса и экологическую составляющую процесса, не уделялось достаточно внимания.

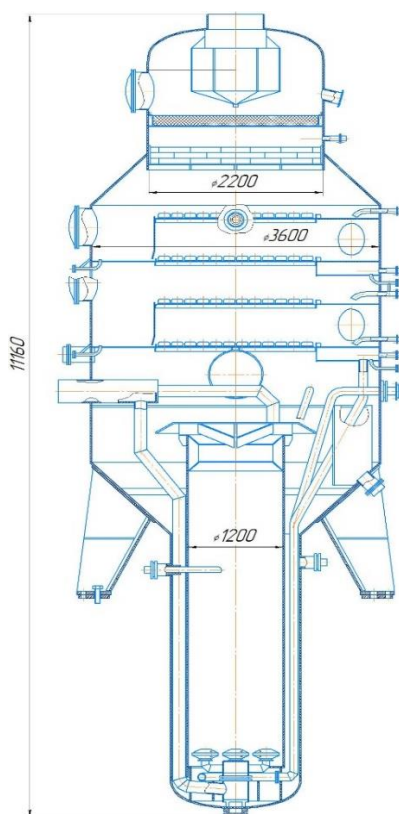


Рисунок 13 – Внутреннее устройство аппарата ИТН ОАО «НИИК»

В существующих технологиях производства нитрата аммония в производственных условиях со стадии нейтрализации на одной установке теряется до 400 т/год продукта в виде аэрозоля нитрата аммония. Размер частиц аэрозоля составляет менее 5-10 мкм, что не позволяет проводить эффективный улов и очистку газового выброса с помощью существующего скрубберного оборудования.

Технико-экономическая оценка действующего производства нитрата аммония показывает, что себестоимость нитрата аммония определяется в основном

себестоимостью сырья (аммиака и азотной кислоты). Расходные коэффициенты на 1 т продукта, содержащего 347,9 кг азота, для типовой схемы производства нитрата аммония и агрегата АС-72 приведены в таблице 3 [51].

Таблица 3 – Расходные коэффициенты на 1 т продукта

Показатель	Агрегат АС-72 (рисунок 3) (58-60% HNO_3)	Типовая схема (рисунок 5) (47-49% HNO_3)
Газообразный аммиак, кг	214	214
Азотная кислота, кг	787	787
Серная кислота, кг	0,75	3
Фосфорная кислота, кг	4,6	-
Диспергатор НФ, кг	0,44	-
Пар насыщенный, т	0,275	0,375
Вода оборотная, м^3	0,2	35
Электроэнергия, кВт ч	25,1	30,5

В таблице 4 приведены данные расчета структуры себестоимости 1 т продукта для отечественных схем производства нитрата аммония.

Таблица 4 – Структура себестоимости 1 т нитрата аммония

Составляющие себестоимости	Типовая схема	Агрегат АС-72
	Доля в общей себестоимости, %	Доля в общей себестоимости, %
Сырье (аммиак, азотная кислота)	66,2	65,8
Кондиционирующие добавки Сульфат аммония и НФ Сульфат-фосфат аммония и НФ	0,5	5,4
Тара (полиэтиленовые мешки)	12,8	12,8
Энергозатраты	7,0	3,8
Заработная плата, амортизация, цеховые, общезаводские и внепроизводственные расходы	13,5	12,2
Полная себестоимость	100	100

В таблице 5 приведены технико-экономические показатели отечественных и зарубежных агрегатов производства нитрата аммония.

Теоретические исследования и технико-экономическая оценка показали, что модернизация стадии нейтрализации должна быть направлена на:

Понижение расходных коэффициентов по аммиаку и азотной кислоты за счет сокращения потерь связанного азота из-за образования трудно уловимого тумана – аэрозоля нитрата аммония.

Разработку устройства для осуществления процесса нейтрализации, повышенной производительности, эффективности и повышенным сроком эксплуатации;

Разработку способа проведения процесса нейтрализации при минимальной концентрации HNO_3 в зоне реакции, с уловом остаточных количеств аэрозоля нитрата аммония на фильтрах.

Таблица 5 – Техничко-экономические показатели агрегатов производства нитрата аммония

Показатели	Отечественные		Зарубежные		
	АС – 72	АС – 72М	Франция	Англия	США
Мощность, т/сутки	1360	1400	1100	1600	1500
Концентрация HNO_3	58	58	55	58	57
Расходные коэффициенты на 1 т (34,8% азота)					
Аммиак, кг	214	214	220	212,5	214,6
Азотная кислота (100%), кг	787	787	800	800	791
Пар, т	0,275	0,275	0,220	0,300	0,500
Вода оборотная, м ³	0,2	0,2	16	31,0	8,4
Эл. Энергия, кВт ч	35	35	28	11,5	21

Для научного обоснования модернизации стадии нейтрализации в работе необходимо выполнить следующие виды исследования:

1) Теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком и научное обоснование нового способа проведения процесса исключаящим повышенное образование аэрозоля аммиачной селитры и паров азотной кислоты.

2) Исследование способа проведения процесса и разработка устройств, обеспечивающих, повышенную производительность и одновременное сокращение содержания вредных веществ в газовых выбросах.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования: стадия нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония.

Предмет исследования: особенности физико-химических процессов, протекающих при нейтрализации азотной кислоты аммиаком и при очистке отходящих газов от смеси паров и тумана токсичных веществ.

Методология исследования: физическое моделирование [78, 79] на лабораторных установках, воспроизводящих комплекс свойств и параметров изучаемого промышленного процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком.

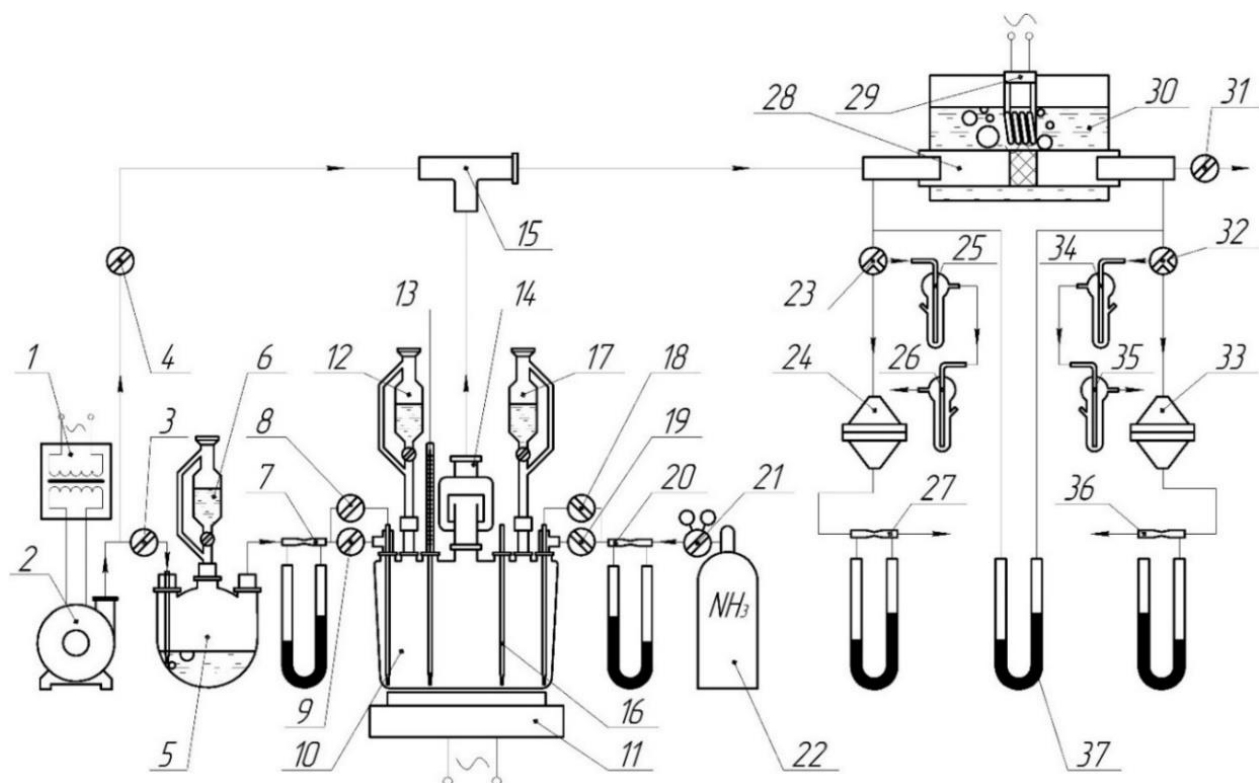
2.1 Методы анализа процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком

Анализ параметров процесса нейтрализации проводили, используя известные и оригинальные методы, приведенные в [43, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89]. Концентрацию и распределение частиц по размерам определяли с помощью спектрометра аэрозоля диффузионного ДСА-М и оптического аэрозольного спектрометра ОСА 0,3-10.

2.2 Методики исследования процесса образования и улова тумана нитрата аммония на фильтрующих элементах

Исследование процесса образования и улова аэрозоля нитрата аммония выполнено на экспериментальной установке, представленной на рисунке 14. В сепарирующее устройство (14) загружают 1-56% раствор азотной кислоты. В реактор (10) загружают аммиачную воду, концентрацией 1-25% (рисунок 14).

В реактор (10) с помощью воздуходувки (2) подают газ-носитель. Расход потока газа-носителя устанавливают с помощью автотрансформатора лабораторного (1) и крана регулировочного (3) по реометру-расходомеру (7) в пересчете на диаметр газохода в пределах 0,01-0,20 м/с, что моделирует скорость газового потока, применяемую в промышленных системах и аппаратах очистки газа на фильтрах.



1 – ЛАТР; 2 – воздуходувка; 3, 4, 8, 9, 18, 19, 23, 31, 32 – Регулировочный кран;
 5 – генератор паров азотной кислоты; 6, 12, 17 – делительная дозирующая воронка; 7, 20, 27, 36 – реометры – расходомеры; 10 – реактор-нейтрализатор;
 13 – термометр; 14 – сепарирующая ячейка/брызгоотбойник; 15 – газоход;
 16 – пробоотборник; 21 – редуктор; 22 – газовый баллон или генератор аммиака;
 24, 33 – патроны с фильтром АФА; 28 – устройство с исследуемым фильтром;
 25, 26, 34, 35, – барботажные пробоотборники; 29, 11 – греющий элемент;
 30 – термостатирующее устройство (баня); 37 – дифференциальный манометр.
 Рисунок 14 – Схема универсальной лабораторной экспериментальной установки для исследования процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком.

Фиксируется время подачи газового потока в реактор (10) секундомером, и расход потока газа-носителя реометром (7). Газовый поток из реактора (10), содержащий пары аммиака, подают в сепарирующую ячейку (14) над поверхностью раствора азотной кислоты. При этом образуется аэрозоль нитрата

аммония. Сформированный газовый поток через газоход (15) поступает в патрон (28) с исследуемым фильтром. Гидравлическое сопротивление исследуемого фильтра в патроне (28) контролируется дифференциальным манометром (37).

Анализ пробы газового потока отбирают до и после прохождения им исследуемого фильтра. Кран (23), (32) переключают на отбор газового потока на фильтры АФА (24), (33). Время отбора проб фиксируют по секундомеру. Расход газового потока на фильтры АФА (24) и (33) фиксируют по реометрам (27) и (36) соответственно. По завершении времени отбора газового потока проводят анализ отобранных проб на содержание аэрозоля нитрата аммония. Фильтры АФА извлекают из патронов и помещают в конические колбы Эрленмейера. Содержание нитрата аммония на фильтрах определяют по следующей методике.

К фильтру, помещенному в коническую колбу Эрленмейера приливают 25 мл горячей (50-60°C) дистиллированной воды и пять-семь капель фенолфталеина. Полученный раствор перемешивают вращательными движениями и добавляют (по каплям) либо 0,1 N раствор H_2SO_4 , при слабо-розовой окраске раствора до обесцвечивания, либо 0,1 N раствор $NaOH$, при неокрашенном растворе, до появления слабо-розового окрашивания. После к раствору добавляют 3 мл (избыток) раствора нейтрализованного формалина, раствор вновь перемешивают.

Взаимодействие формальдегида с нитратом аммония образует гексаметилентетрамин $C_6H_{12}N_4$ (уротропин) с выделением эквивалентного мольного количества азотной кислоты в свободном состоянии:



Выделившуюся азотную кислоту титруют 0,1 или 0,01 N раствором $NaOH$ в присутствии фенолфталеина до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течении 1 мин. Используют 1% и 0,1% спиртовые растворы фенолфталеина по ГОСТ 4919.1-77 (СТ СЭВ 809-77) «Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов» [83].

На основе полученного значения объема раствора 0,1N NaOH в мл, проводят расчет содержания аэрозоля нитрата аммония в газовом потоке до и после исследуемого фильтра и расчет эффективности исследуемого фильтра:

1) Расход газового потока (Q , л/мин) определяют по тарифовочному графику применяемого реометра.

2) Объем V газового потока, прошедшего через фильтр, определяют из выражения:

$$V = Q \cdot \tau, \quad (34)$$

где Q – расход газового потока в л/мин;

τ – время прохождения газового потока в мин.

3) Масса NH_4NO_3 (m , миллиграмм), уловленного на фильтре АФА определяют по количеству раствора NaOH, пошедшего на титрование:

$$m = v \cdot 8,0 \quad (35)$$

где v – полученное значение объема 0,1 нормального раствора NaOH в мл.

4) Концентрацию частиц нитрата аммония в газовом потоке (c , мг/м³) определяют по формуле:

$$c = (m / V) \cdot 1000, \quad (36)$$

где m – масса NH_4NO_3 , мг;

V – объем газового потока, прошедшего через фильтр, л.

5. Эффективность фильтра рассчитывают по формуле:

$$\eta = (1 - c_2 / c_1) \cdot 100\%, \quad (37)$$

где c_1 – концентрация частиц до исследуемого фильтра, мг/м³;

c_2 – концентрация частиц после исследуемого фильтра, мг/м³.

2.3 Методика исследования удерживающей способности и вторичного брызгоуноса орошаемых фильтрующих элементов

Фильтр взвешивают на лабораторных весах, затем смачивают водой или раствором нитрата аммония и вновь взвешивают. Смоченный фильтр помещают в

устройство (28) и закрепляют. Сформированный по методике 2.2 паровоздушный газовый поток при выбранной скорости фильтрации, через газоход (15) подают в устройство (28) на смоченный исследуемый фильтр. Через определенные промежутки времени фильтр извлекают, взвешивают и снова устанавливают в устройство, с помощью бани (30) фильтр термостатируют до температуры опыта.

До и после фильтра часть газового потока отбирают на фильтр АФА (24, 33). Содержание нитрата аммония на фильтре (в смачивающей жидкости) и в отводимом газовом потоке определяют по вышеприведенной методике. Скорость фильтрации определяют из отношения расхода газа ($\text{м}^3/\text{с}$) к площади сечения фильтра (м^2).

2.4 Методика исследования процесса термического разложения нитрата аммония в растворе

В реактор (10) помещают 60-85% раствор нитрата аммония и нагревают на солевой бане (CaCl_2) до температур 100-138°C. Затем в реактор (10) над раствором подают газовый поток воздуходувкой (2). Расход газа регулируют лабораторным автотрансформатором (1), измеряют реометром (7). Сформированный газовый поток через газоход (15) подают на фильтр АФА (24). Объем прошедшего через фильтр АФА газового потока, количество на АФА фильтре и концентрацию нитрата аммония в газовом потоке определяют по вышеприведенной методике.

В методиках 2.2, 2.3, 2.4 параллельно с химическим методом анализа используется определение концентрации и распределение частиц по размерам в газовом потоке с помощью спектрометра аэрозоля диффузионного ДСА-М и оптического аэрозольного спектрометра ОСА 0,3-10.

2.5 Методика исследования процесса нейтрализации динамическом методом

Массообменный процесс осуществляют в термостатированной емкости для жидкости в условиях периодического процесса (по жидкой фазе). Из емкости для газа (22) исследуемый газ пропускают в емкость для жидкости барботажного типа (25, 26) со строго определенной постоянной скоростью, при одинаковом расходе

газа, постоянное значение которого, достигают с помощью регулировочных и запорных кранов (18, 19, 21) измеряют с помощью реометра (20). Количество поглощенного аммиака и состав газовой фазы определяют по анализу жидкой фазы барботажных пробоотборников (25, 26), которые содержат определенное количество раствора азотной кислоты, по времени появления окраски в присутствии фенолфталеина.

Площадь поверхности контакта фаз в системе газ-жидкость в барботажном устройстве вычисляют по уравнению

$$F = V_{\text{ж}} \cdot \alpha, \quad (38)$$

где α – удельная поверхность контакта фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

$V_{\text{ж}}$ – объем поглотительного раствора (исследуемой жидкости) в барботажном устройстве, м^3 .

Удельную поверхность контакта фаз в системе газ-жидкость определяют статистической обработкой фотографий, на основе которых определяют средний объемно-поверхностный диаметр пузырьков $d_{\text{п}}$ и газосодержание слоя φ , после чего удельную поверхность контакта фаз вычисляют по уравнению

$$\alpha = 6 \varphi / d_{\text{п}} \quad (39)$$

где φ – газосодержание слоя исследуемой жидкости;

$d_{\text{п}}$ - средний объемно-поверхностный диаметр пузырьков.

Численное значение коэффициента массопередачи получают из расчета по уравнению:

$$K_y = M / F, \text{ кг/с м}^2 \quad (40)$$

где M – скорость массообменного процесса, кг/с ;

F – площадь поверхности контакта фаз в системе газ-жидкость, м^2 .

2.6 Методика исследования процесса нейтрализации статическим методом

Методика исследования процесса нейтрализации в устройстве для определения газа [84] представляет собой вариант объемно-аналитического

статического метода исследования массообменных процессов в системе газ-жидкость при фиксированном значении поверхности контакта фаз в замкнутом объеме при отсутствии конвективного движения фаз при постоянном давлении [90], которое поддерживается за счет перемещения подвижного поршня. Количество газа, участвующего в массообменном процессе, определяют по значению положения поршня в момент измерения его объема в емкости для газа при движении поршня. По полученным численным значениям положения поршня по мерной шкале по времени строят кинетические кривые процесса. Обработкой кинетических кривых, определяют физико-химические параметры процесса.

Схема экспериментальной установки показана на рисунке 15.

Процесс осуществляют в емкости для газа, подавая жидкость с помощью подвижного поршня из емкости для жидкости (1) в емкость для газа (2). При этом формируют геометрическую поверхность контакта фаз газ-жидкость, фиксируют время начала массообменного процесса. Объем поданного газа определяют по мерной шкале емкости для газа. Объем поданной жидкости определяют по мерной шкале емкости для жидкости. Через определенные промежутки времени фиксируют в момент измерения положение подвижного поршня на мерной шкале емкости для газа (2) и время окончания массообменного процесса, когда объем газа в емкости для газа остается постоянным.

Численное значение объема газа, участвующего в массообменном процессе, определяют по изменению объема газа, $\Delta V_t = V_n - V_k$, в течение времени контакта фаз, с. По количеству газа, участвующего в массообменном процессе в единицу времени, вычисляют скорость массообменного процесса по уравнению:

$$M = (\Delta V_t / \Delta t) \cdot \rho, \quad (41)$$

где M – скорость массообменного процесса, кг/с;

$\Delta V_t = V_n - V_k$ – изменение объема газа в системе газ-жидкость от значения объема газа в начале массообменного процесса V_n до значения объема газа V_k по окончании массообменного процесса, м³;

Δt – интервал времени от начала массообменного процесса до окончания массообменного процесса в системе газ-жидкость, с;

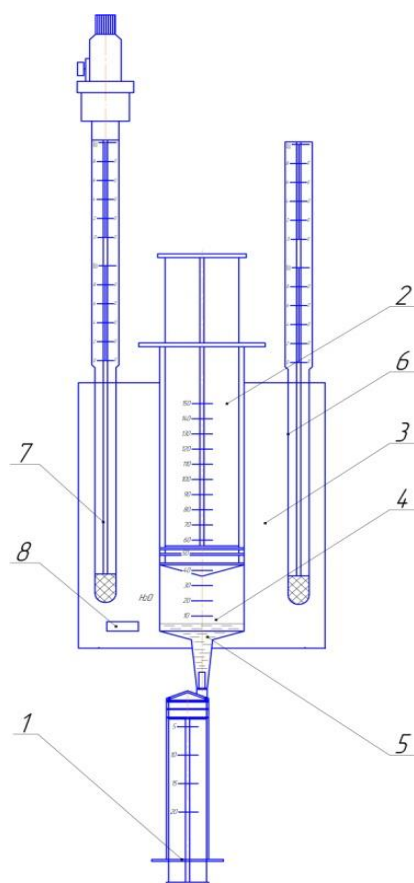
ρ – плотность газа при температуре проведения массообменного процесса, кг/м³.

Численное значение коэффициента массопередачи получают из расчета по уравнению:

$$K_y = M / F, \quad (42)$$

где: M – скорость массообменного процесса, кг/с;

F – площадь поверхности контакта фаз в системе газ-жидкость, м².



1 – Мерная емкость для жидкости 2 – Мерная емкость для газа 3 – Водяная (воздушная) баня 4 – Газ 5 – Жидкость 6 – Термометр 7 – Контактный термометр 8 – ТЭН (кипятильник)

Рисунок 15 – Схема экспериментальной установки для исследования процесса нейтрализации в статическом устройстве

Площадь поверхности контакта фаз в системе газ-жидкость вычисляют по уравнению:

$$F = \pi \cdot D^2, \quad (43)$$

где D – диаметр емкости для газа, м.

Численное значение коэффициента массопередачи массообменного процесса K_y используют при разработке промышленных массообменных аппаратов, например, для расчета необходимой площади поверхности контакта фаз с целью обеспечения заданной производительности аппарата [91]:

$$F_a = M_a / (K_y \cdot \Delta Y_{\text{ср}}), \quad (44)$$

где: F_a – площадь поверхности контакта фаз, м^2 ;

M_a – заданная производительность аппарата, кг/с ;

K_y – коэффициент массопередачи массообменного процесса, $\text{кг/с} \cdot \text{м}^2$;

$\Delta Y_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила массообменного процесса.

2.7 Методика исследования гидравлического сопротивления вихревых контактных устройств и аппаратов

Установка включает (рисунок 16): ЛАТР (1), газодувку (2), тройник (3), дифференциальные U-образные манометры (4, 5), трехходовой кран (6), трубка Пито (8), воздухопровод (7), колено (9), заглушка воздуховода (10), патрубок подачи жидкости (11, 17), патрубок выхода газа (12), патрубок выхода жидкости (15, 20).

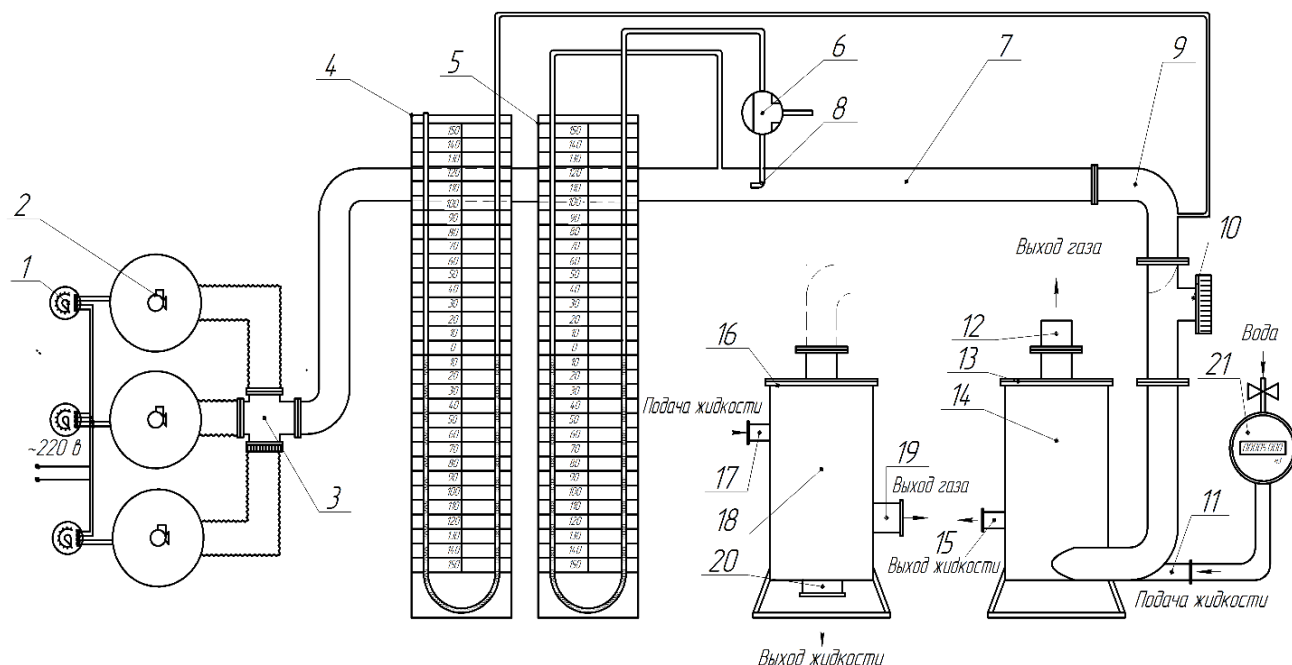
В трубке Пито (8) установлен трехходовой кран с распределяющим механизмом (6), который позволяет выбрать один из режимов соединения: манометр-воздуховод, манометр-атмосфера, воздухопровод-атмосфера.

Аппараты (14, 18) к установке подключаются попеременно.

В вихревой аппарат (14) с восходящим способом контакта фаз, снабженным внутри вихревым контактным устройством, газовый поток подается снизу-вверх. Газовый поток внутри вихревого контактного устройства (ВКУ) раскручивается и выходит сверху аппарата. Над аппаратом устанавливается крышка (16), на ней установлен патрубок выхода газа (12). Так же в аппарате имеются патрубки входа (11) и выхода (15) жидкости.

В аппарат (18) с нисходящим способом контакта фаз, снабженного вихревым контактным устройством, газовый поток подается сверху-вниз. Раскручиваясь в ВКУ, газовый поток выходит сбоку аппарата.

Жидкость в аппараты (14, 18) подается через патрубки подачи воды (11) (17) соответственно, количество и расход жидкости определяется по времени по секундомеру с помощью расходомера (21). Регулировка расхода потока жидкости проводится с помощью вентиля (21). С помощью U-образного манометра (5), соединенного с трубкой Пито (8) определяется скорость газа, и по тарировочному графику – объем подаваемого в аппараты газового потока.



- 1 – ЛАТР; 2 – Воздуходувка; 3 – Патрубок подачи газа;
 4 – U-образный манометр определения гидравлического сопротивления аппарата;
 5 – U-образный манометр определения скорости газа; 6 – Трехходовой кран;
 7 – Воздуховод; 8 – Трубка Пито; 9 – Колено; 10 – Крышка; 11, 17 – Патрубок подачи жидкости; 12, 19 – Патрубок выхода газа; 13, 16 – Крышка аппарата;
 14 – Аппарат с ВКУ с восходящим способом контакта фаз; 15, 20 – Патрубок для выхода жидкости; 18 – Аппарат с ВКУ с нисходящим способом контакта фаз;
 21 – Расходомер жидкости с вентилем подачи.

Рисунок 16 – Установка исследования гидравлического сопротивления вихревых контактных устройств и аппаратов

Регулировка расхода газового потока проводится подачей напряжения с помощью лабораторных автотрансформаторов (ЛАТР) (1). Регулировка расхода потока жидкости осуществляется вентилем подачи (21). Регулировка расхода газового потока и жидкости позволяют значительно менять соотношение расхода жидкости и газа.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Исследование процесса образования тумана нитрата аммония

Реакция нейтрализации протекает как в жидкой, так и в газовой фазе [92].

В процессе нейтрализации в газовой фазе образуются частицы нитрата аммония по уравнению химической реакции:



Экспериментальные данные зависимости концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе от концентрации азотной кислоты в жидкости показаны на рисунке 17.

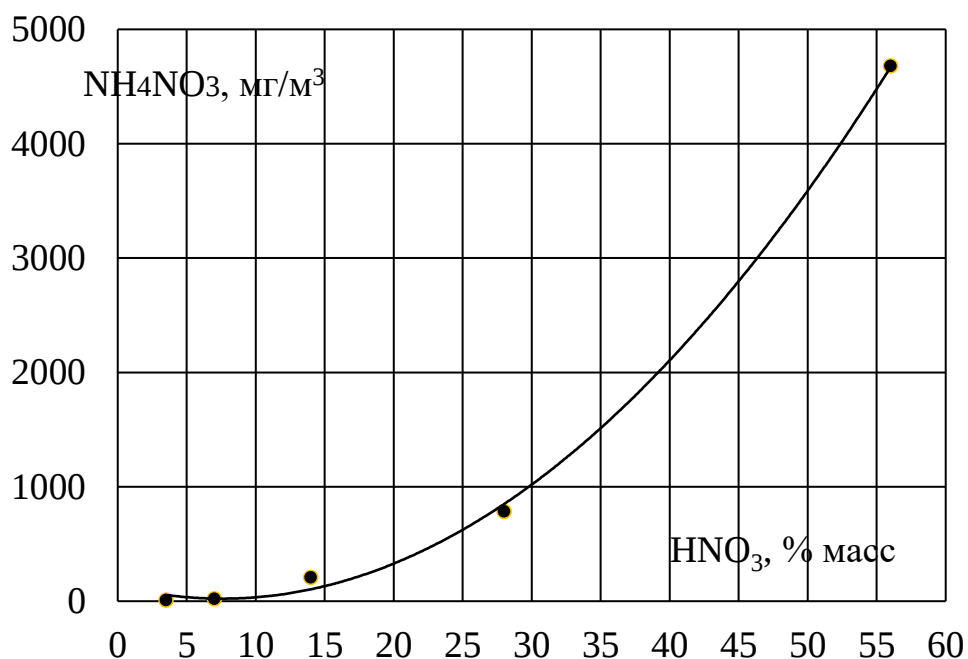


Рисунок 17 – Зависимость концентрации частиц аэрозоля нитрата аммония в газовой фазе от концентрации азотной кислоты в жидкости при температуре 30°C

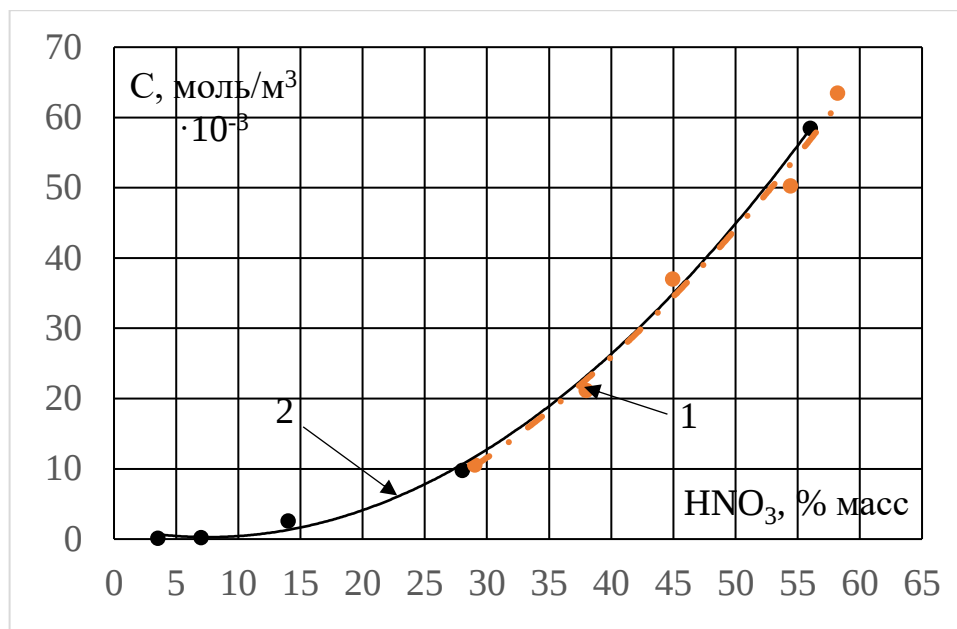


Рисунок 18 – 1. Зависимость концентрации паров HNO_3 от концентрации HNO_3 в жидкости при температуре 30°C (Антрощенко, Каргин)

2. Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе от концентрации азотной кислоты в жидкости при температуре 30°C

Концентрация частиц нитрата аммония (рисунок 18) при избытке аммиака в газе пропорциональна концентрации паров азотной кислоты. Равновесная упругость паров азотной кислоты, зависит от концентрации азотной кислоты в жидкости. Следовательно, сокращение доли газофазной реакции в процессе нейтрализации и количества нитрата аммония в соковом паре требует применения разбавленных растворов азотной кислоты в зоне реакции.

Минимальное содержание частиц нитрата аммония в газовой фазе, менее 10 мг/м^3 , наблюдается при концентрации азотной кислоты в жидкости менее 2-4%. При уменьшении концентрации азотной кислоты в растворе с 56% до 3,5% (в 16 раз) концентрация аэрозоля в газовой фазе уменьшается примерно в 500 раз

3.2 Исследование процесса разложения нитрата аммония в растворах.

Известны данные по давлению пара над твердой и расплавленной аммиачной селитрой. Так, например, при температуре 100°C давление пара нитрата аммония над твердой поверхностью составляет 0,0154 мм. рт. ст [42] (52 мг/м^3). Термодинамический анализ зависимости давления пара над расплавами нитрата

аммония от температуры в работе [34] показал, что газовая фаза над расплавленным нитратом аммония состоит из аммиака и паров азотной кислоты. Данные по давлению пара нитрата аммония над его растворами в доступной литературе не найдены.

Исследования по определению концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе в зависимости от концентрации нитрата аммония в растворе (рисунок 19) показывают, что при температуре 100°C концентрация частиц нитрата аммония над его раствором, концентрацией 60% масс, составляет 12,8 мг/м³, над раствором концентрацией 85% масс – 28,1 мг/м³.

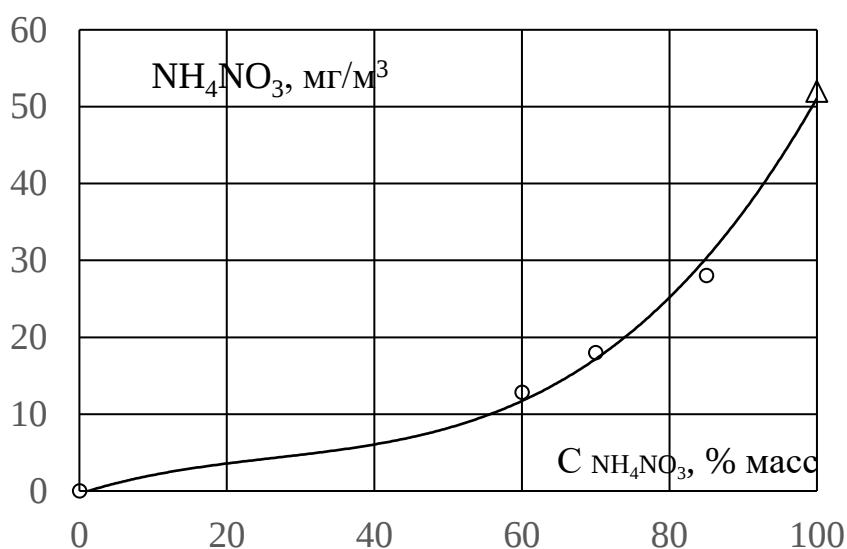
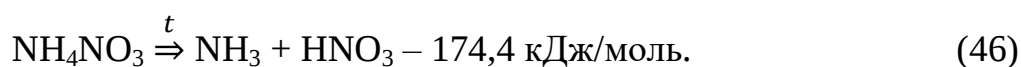


Рисунок 19 – Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе от концентрации нитрата аммония в растворе при температуре 100°C; о – экспериментальные данные; Δ – литературные данные.

Образование частиц нитрата аммония над растворами NH_4NO_3 при повышенной температуре в растворе происходит по реакции эндотермического разложения нитрата аммония на азотную кислоту и аммиак:



Далее из раствора происходит десорбция образующегося аммиака и паров азотной кислоты. Затем в газовой фазе происходит взаимодействие между аммиаком и парами азотной кислоты с образованием паров нитрата аммония по уравнению химической реакции (45), конденсирующиеся в твердые частицы.

При непрерывном удалении продуктов процесс термического разложения нитрата аммония протекает как неравновесный процесс протекающий на границе раздела фаз. Концентрация частиц нитрата аммония в газовой фазе в зависимости от объемного расхода проходящего воздуха над поверхностью раствора показывает (рис. 20) примерное постоянное значение, которое не зависит от объемного расхода воздуха в интервале 1-6 л/мин.

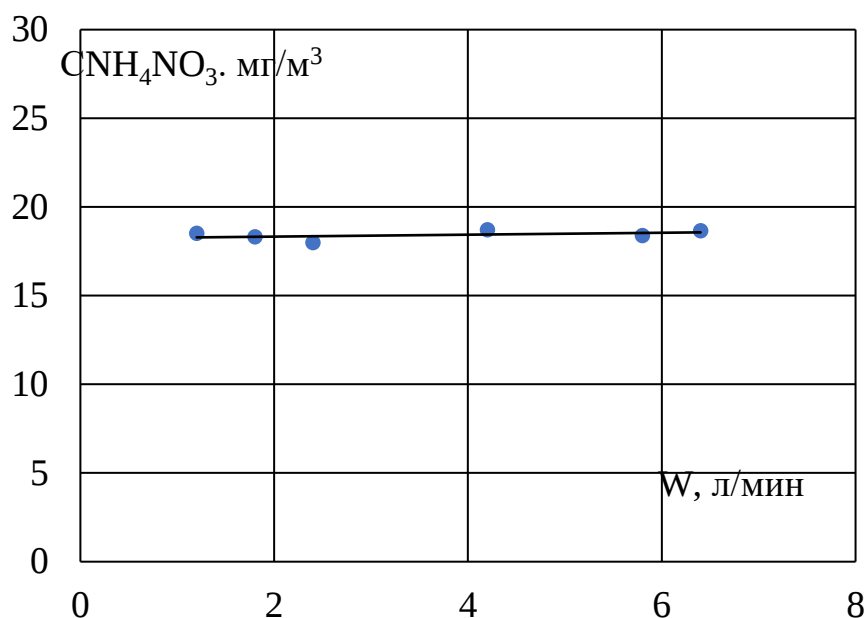


Рисунок 20 – Концентрация частиц нитрата аммония в газовой фазе при концентрации НА в растворе 70% масс, (при 100°C) в зависимости от объемного расхода проходящего воздуха над раствором

При выражении концентрации нитрата аммония в растворе в мольных долях получена линейная зависимость концентрации аэрозоля нитрата аммония в газе от мольной доли нитрата аммония в растворе при его термическом разложении (рисунок 21).

Уравнение зависимости равновесной концентрации паров нитрата аммония над его растворами – $C_{\text{рНА}}$, описывается выражением:

$$C_{\text{рНА}} = A \cdot x_{\text{А}}, \quad (47)$$

где A – значение парциального давления паров НА при выбранной температуре над твердым или расплавом НА, по литературным данным;

$x_{\text{А}}$ – мольная доля нитрата аммония в растворе.

Экспериментально определенное среднее значение концентрации частиц НА над 85% раствором при температуре 138°C составило 420 мг/м³ (рисунок 22), рассчитанное по формуле (1) 382 мг/м³. Таким образом в аппарате ИТН над 85% раствором нитрата аммония за счет термического разложения концентрация паров НА составит порядка 420 мг/м³, что требует очистки сокового пара.

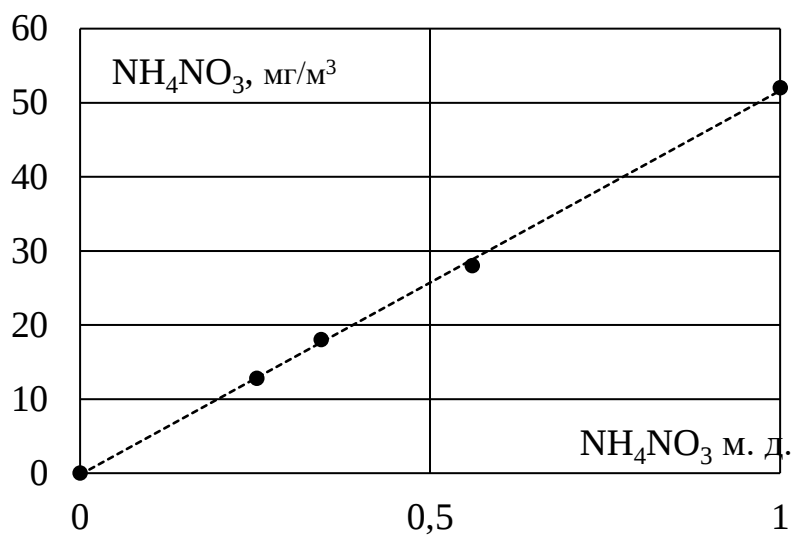


Рисунок 21 – Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе от концентрации нитрата аммония в растворе, выраженной в мольных долях при температуре 100°C

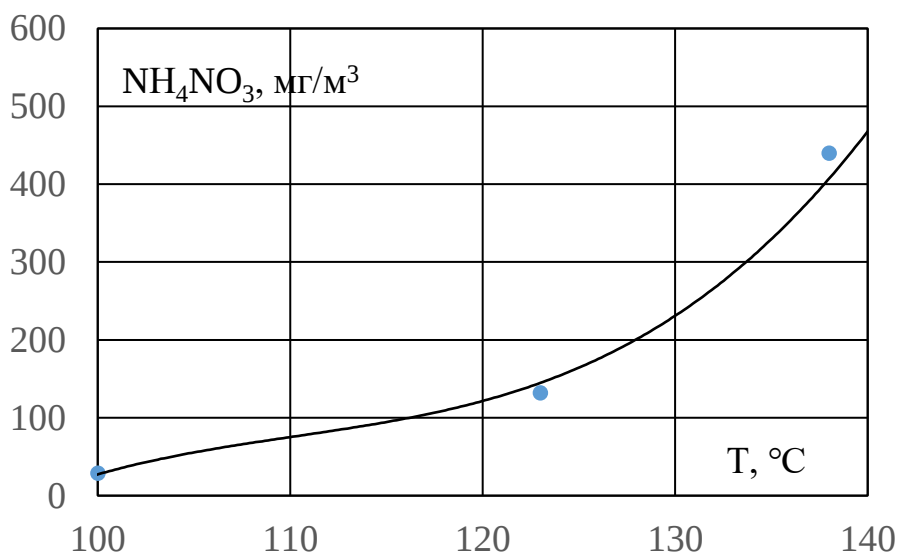


Рисунок 22 – Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе над раствором нитрата аммония от температуры при концентрации нитрата аммония в растворе 85 %

Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе над раствором нитрата аммония от концентрации азотной кислоты в растворе (рисунок 23) показывает, что при увеличении концентрации азотной кислоты в жидкости концентрация частиц нитрата аммония в газовой фазе возрастает. Таким образом следует, что для сокращения потерь нитрата аммония в виде аэрозоля, образующегося за счет термического разложения необходимо поддержание низкой концентрации азотной кислоты во всем объеме производственного раствора.

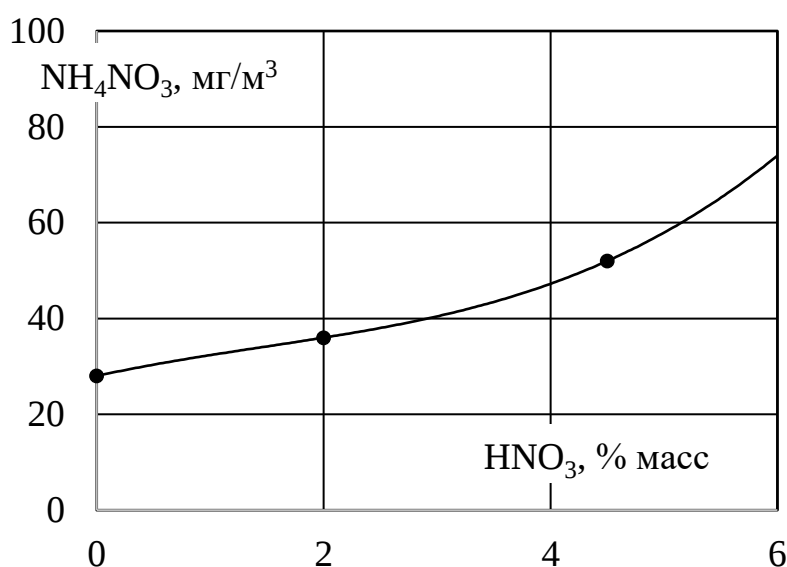


Рисунок 23 – Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе над раствором нитрата аммония от концентрации азотной кислоты в растворе при температуре 100°C при концентрации нитрата аммония в растворе 85 %

3.3 Исследование гидравлического сопротивления фильтров.

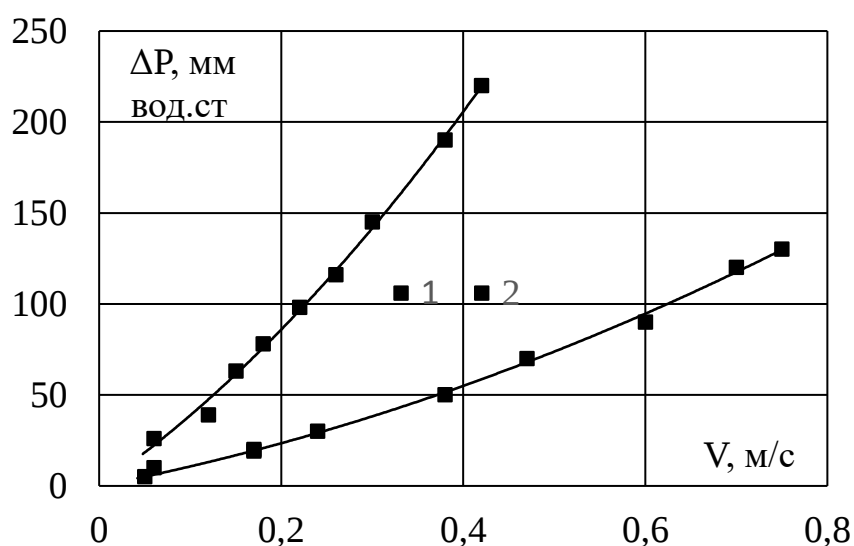
В типовой технологии производства нитрата аммония (АС-72) проводится очистка отходящих газов в скрубберах в которых применяются растворы нитрата аммония концентрацией до 20%, при экстраполяции экспериментальных данных (рисунок 19), получаем, что загрязнение выброса пара в атмосферу за счет термического разложения нитрата аммония над 20% раствором при температуре 100°C составляет около 3 мг/м³.

В работах [93, 94, 95] показано, что провести глубокую очистку отходящих газов некоторых производств возможно только с применением волокнистых

фильтрующих материалов в том числе фторопластового и стекловолокна. Промышленные испытания трехслойного фильтра, установленного в фильтрующих элементах брызгоуловителя вихревого моногидратного абсорбера производства серной кислоты ООО ПГ «Фосфорит» г. Кингисепп в течении года, показали, что при скорости фильтрации 0,15-0,40 м/с гидравлическое сопротивление составляет 1,0-1,5 кПа (100-150 мм вод. ст.) а эффективность улова тумана и брызг серной кислоты 95-98%.

С учетом данных работы [94] конструкция фильтра, состоящего из трех слоев, оптимально энергоемка для промышленных условий, таким образом в работе принят к исследованию фильтр, состоящий из трех слоев: два слоя стекловолокна и промежуточный слой фторопластового волокна.

Данные исследования гидравлического сопротивления трехслойного фильтра показаны на рисунке 24.



1 – Трехслойный фильтр смоченный ($0,19 \text{ м}^3/\text{м}^3$): два слоя из стекловолокна с промежуточным слоем фторопластового волокна. 2 – Трехслойный фильтр сухой: два слоя из стекловолокна с промежуточным слоем фторопластового волокна.
Рисунок 24 – Зависимость гидравлического сопротивления исследуемого фильтра от скорости фильтрации

Плотность упаковки пакета фильтра $2,5 \text{ кг}/\text{м}^2$. Толщина слоя стекловолокна 4,5 мм, фторопластового – 7,5 мм. Диаметр волокон 25 мкм.

Важным параметром эффективности очистки является скорость фильтрации, в промышленных аппаратах газоочистки для низкоскоростных промышленных

фильтров которая составляет 0,1-0,3 м/с. Диаметр площади проходного сечения фильтра в экспериментальной установке равен 0,03 м. Для достижения скорости фильтрации 0,1 м/с была обеспечена подача газового потока на фильтр $0,25 \cdot \pi \cdot 0,03^2 \cdot 0,1 = 0,00071 \text{ м}^3/\text{с}$, или 4,26 л/мин, для обеспечения скорости фильтрации 0,3 м/с – 12,78 л/мин, 0,4 м/ – 17,04 л/мин.

3.4 Исследование эффективности процесса фильтрации.

Для сухого фильтра, получена зависимость концентрации нитрата аммония после фильтра от входной концентрации аэрозоля нитрата аммония, рисунок 25.

Эффективность сухого фильтра (рисунок 25) в диапазоне входной концентрации аэрозоля нитрата аммония 2-250 мг/м³ составляет 96,5-99,5%.

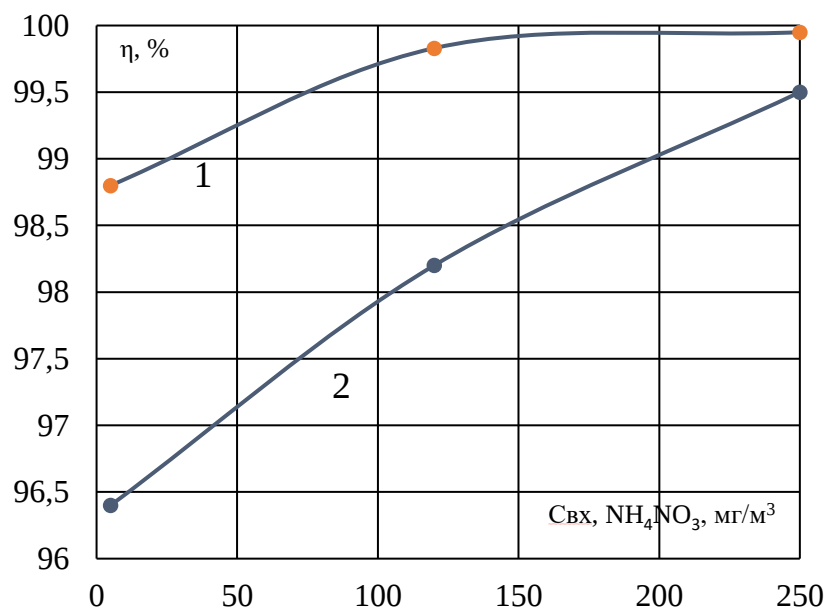


Рисунок 25 – Зависимость эффективности сухого фильтра (2) и орошаемого фильтра (1) от входной концентрации аэрозоля нитрата аммония при скорости фильтрации 0,2 м/с

Для обеспечения регенерации фильтра необходимо применять орошаемые фильтры, смоченные разбавленными растворами нитрата аммония, однако при этом наблюдается явление вторичного брызгоуноса, что требует применения

специальной конструкции фильтра для его минимизации. На графике зависимости эффективности исследуемого фильтрующего материала от концентрации частиц нитрата аммония до фильтра видно (рисунок 25, линия 1), что смачивание фильтра приводит к увеличению его эффективности до 99,99%.

Таким образом показано, что для обеспечения эффективности фильтрации и регенерации (растворения уловленных частиц) фильтра необходимо применять смоченные фильтровальные материалы.

На графике (рисунок 26) показана зависимость среднего размера частиц нитрата аммония в газе от концентрации частиц нитрата аммония в газе. Из графика видно, что увеличение концентрации приводит к увеличению среднего размера частиц. Это объясняется образованием агрегатов частиц при их столкновении. Эффективный улов частиц данных размеров возможен с применением волокнистых фильтрующих материалов.

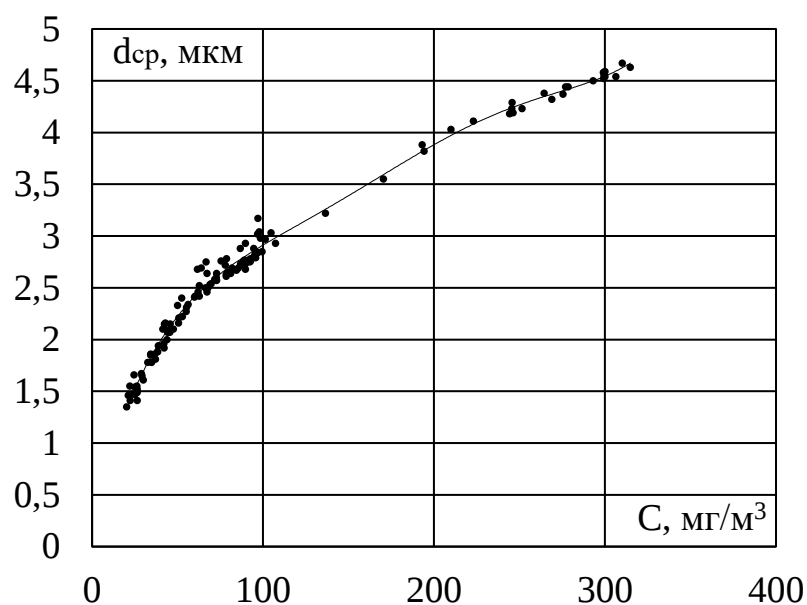


Рисунок 26 – Зависимость среднего размера частиц нитрата аммония в газе от концентрации нитрата аммония в газе

Зависимость эффективности орошаемого фильтра от размера частиц показывает (рисунок 27), что увеличение размера частиц приводит к увеличению эффективности фильтрации, что говорит об инерционном механизме фильтрации для которого характерна данная зависимость [96].

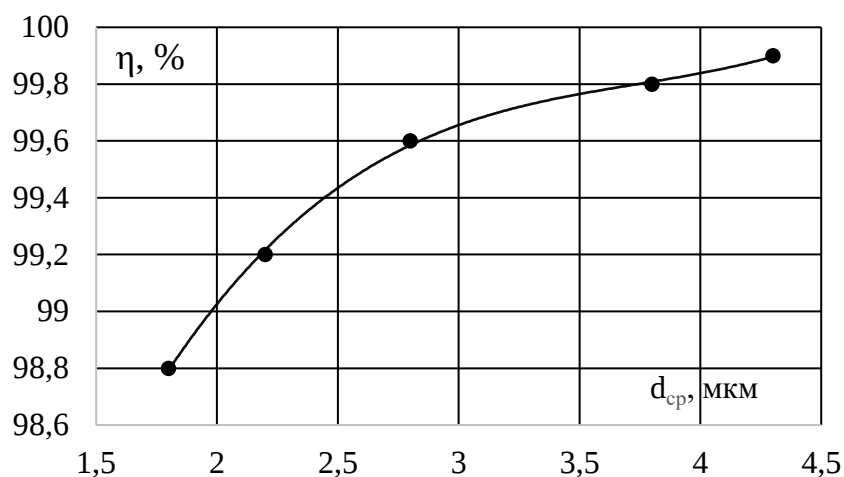


Рисунок 27 – Зависимость эффективности орошаемого фильтра от размера частиц нитрата аммония при скорости фильтрации 0,2 м/с

Зависимость изменения влагосодержания пакета трехслойного фильтра от времени при скорости фильтрации 0,2 м/с (рисунок 28) позволяет выявить два эффекта. Первый – установление равновесия удерживающей способности при данной скорости фильтрации и второй эффект изменения влагосодержания фильтра за счет испарения. (позволяет определить необходимую плотность орошения в условиях опыта 0,13 л/м³ за 1 сек).

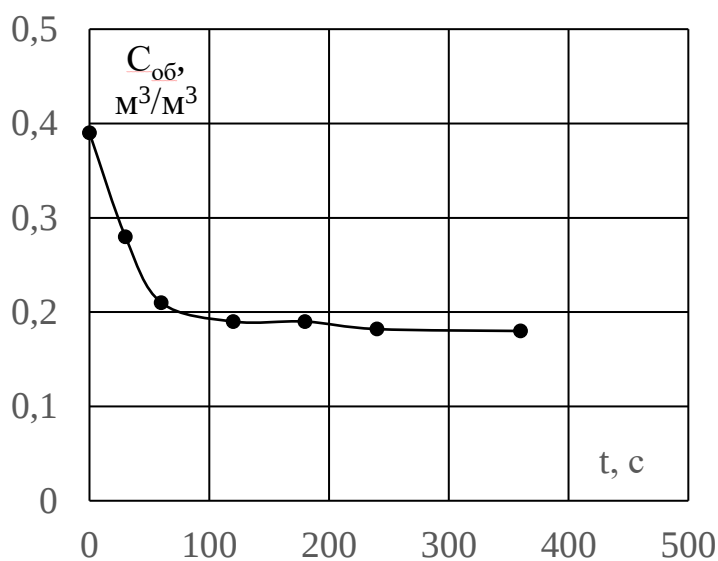


Рисунок 28 – Зависимость изменения влагосодержания фильтрующего материала трехслойного пакета фильтра (стекловолокно – фторин – стекловолокно) от времени после однократного смачивания при скорости фильтрации 0,20 м/с.

Данной плотности орошения достаточно для мгновенного растворения всех поступающего на фильтрацию частиц концентрацией до 2500 мг/куб.

Исследована удерживающая способность смоченных фильтрующих элементов. Показано (рисунок 29), что удерживающая способность исследованного фильтровального пакета в диапазоне скоростей 0,1-0,6 м/с изменяется незначительно, и при скорости 0,2 м/с составляет 0,19 м³ / м³.

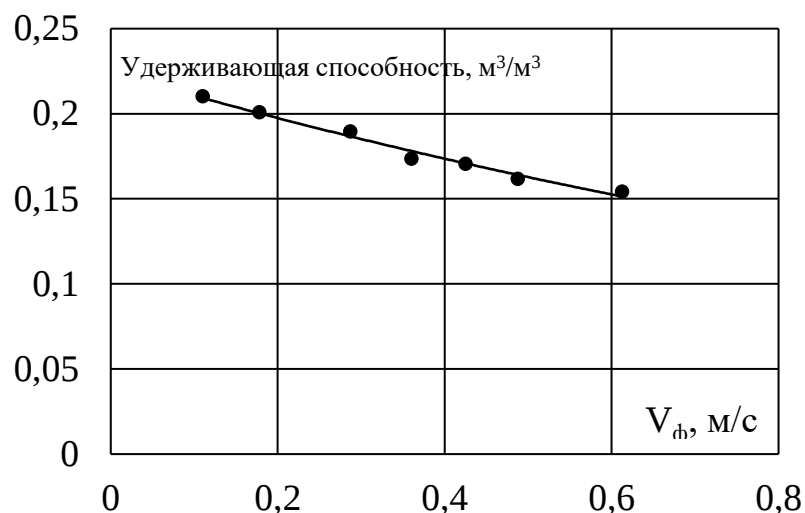


Рисунок 29 – Зависимость удерживающей способности фильтрующего материала от скорости фильтрации газа для трехслойного фильтра (стекловолокну-фторин-стекловолокну)

Известные значения пористости и удерживающей способности фильтровальных материалов составляют: стекловолокну – пористость 0,905, удерживающая способность 0,4 м³/м³ [94], фторопласт – пористость 0,912 удерживающая способность 0,061 м³/м³. При этом показано, что удерживающая способность фильтра из стекловолокну по жидкой фазе при скорости движения газа через фильтр 0,14 м/с находится в пределах 0,15-0,25 м³/м³ и не зависит от числа слоев пакета фильтров. Это связано с улучшением условий для укрупнения капель удерживаемой жидкости, что способствует ее эффективному дренажу из многослойного фильтра.

Полученное значение удерживающей способности совпадает с данными работы [94], и определяется удерживающей способностью слоев стекловолокну.

3.5 Исследование процесса нейтрализации динамическим методом

Данные экспериментального исследования процесса нейтрализации в системе $\text{NH}_3 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ на модели барботажного аппарата периодического действия с проточной газовой фазой приведены на рисунке 30.

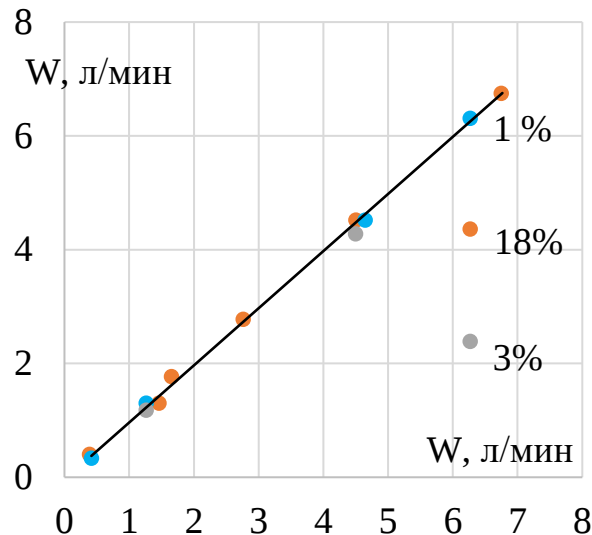


Рисунок 30 – Зависимость скорости абсорбции 100% аммиака в барботажном устройстве периодического действия от количества подаваемого аммиака (время контакта фаз 0,225 – 1,400 с, температура 20°C, HNO_3 1-18%).

Для экспериментального барботажного устройства, в котором объем жидкости 100 мл ($0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) высота слоя жидкости 70 мм, при скорости подъема пузырька 100 мм/с (0,1 м/с) время контакта фаз составляет 0,7 с. При подаче аммиака 6 л/мин – объемная скорость массообменного процесса $M = 100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. При измеренном объеме газожидкостной фазы 114 мл, газосодержание слоя исследуемой жидкости $\varphi = 0,12 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

При определенном среднем объемно-поверхностном диаметре пузырьков $d_{п} = 0,005 \text{ м}$, удельная поверхность контакта фаз равна:

$$\alpha = 6 \cdot 0,12 / 0,005 = 144 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Площадь поверхности контакта фаз в экспериментальном барботажном устройстве:

$$F = 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 144 = 0,014, \text{ м}^2$$

Численное значение объемного коэффициента массопередачи, тождественного коэффициенту массоотдачи в газовой фазе ($K_y \equiv \beta_g$), для экспериментального барботажного устройства, составило:

$$K_y = 100 \cdot 10^{-6} / 0,014 = 0,0071, \text{ м/с.}$$

При температуре 20°C количество абсорбированного 100% NH_3 , 1-12% растворами HNO_3 прямо пропорциональна количеству подаваемого аммиака (рисунок 30). Проскока аммиака при температуре 20°C через барботажную ячейку в пузырьковом режиме не происходит. Изменение концентрации азотной кислоты, в растворе от 1 до 12% при температуре 20°C практически не влияет на долю абсорбции аммиака в процессе нейтрализации. Газофазная реакция практически отсутствует.

Исследование влияния температуры азотной кислоты в жидкости (рисунок 31) при температуре 20°C показывает, что в барботажном режиме процесс нейтрализация азотной кислоты аммиаком осуществляется полностью за счет абсорбции аммиака.

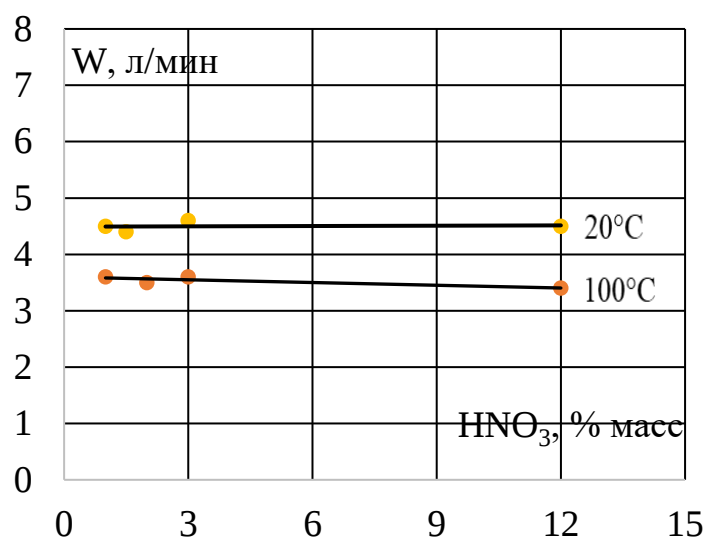


Рисунок 31 – Зависимость скорости абсорбции аммиака растворами азотной кислоты в устройстве барботажного типа от концентрации азотной кислоты в растворе (подача аммиака 4,5 л/мин).

Увеличение температуры процесса с 20 до 100°C (в пять раз) приводит к уменьшению скорости процесса абсорбции аммиака в 1,28 раз (рисунок 31), доля абсорбции в процессе нейтрализации уменьшается. При концентрации азотной

кислоты в жидкости более 3% появляется туман НА. При барботаже газообразным аммиаком 12% раствора азотной кислоты при 100°C наблюдается обильное туманообразование. Наблюдаемые явления и влияние увеличения температуры на снижение скорости абсорбции позволяет предположить протекание процесса абсорбции через образование активного термически не стойкого комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и соответствующее увеличение доли газофазной реакции в процессе нейтрализации при увеличении концентрации азотной кислоты в жидкости.

Наблюдаемое явление что при повышении температуры скорость процесса абсорбции снижается, объясняется уменьшением движущей силы процесса за счет возникновения равновесной концентрации аммиака в газе при этом наблюдается существенное увеличение доли газофазной химической реакции в процессе нейтрализации (в общем процессе поглощения аммиака из газовой фазы) при увеличении концентрации азотной кислоты в жидкости (и температуры).

Исследование влияния концентрации аммиака в газе в барботажном режиме на скорость процесса нейтрализации показывает (рисунок 32), что при одинаковой скорости подачи аммиака уменьшение концентрации аммиака в газе в два раза приводит к уменьшению времени периодического процесса нейтрализации в два раза.

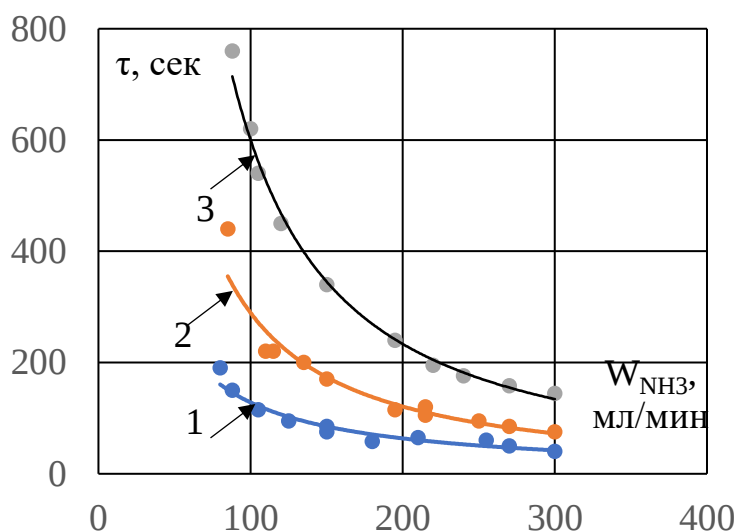


Рисунок 32 – Зависимость времени нейтрализации раствора азотной кислоты аммиаком в барботажном устройстве периодического действия от расхода аммиака, и различной концентрации аммиака в газе 1 – 100% 2 – 50% 3 – 25% при температуре 20°C

При одинаковой концентрации аммиака в газе при уменьшении скорости подачи аммиака в два раза скорость процесса уменьшается в два раза. Последнее позволяет сделать вывод что основное сопротивление процессу абсорбции сосредоточено в газовой фазе. Наличие равновесной концентрации аммиака требует наличия в аппарате 3 ступени контакта фаз. (рисунок 33) [97].

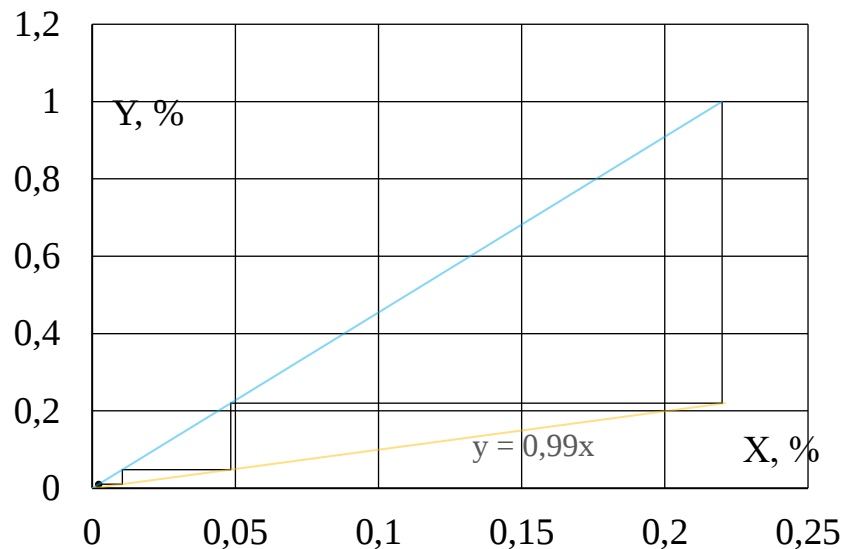


Рисунок 33 – Число теоретических ступеней абсорбции аммиака

Математическое обобщение экспериментальных данных исследования процесса нейтрализации в барботажном устройстве показывает:

1) Основное сопротивление массопередаче аммиака, сосредоточено в газовой фазе, количество абсорбированного аммиака при барботаже, подчиняется основному закону массопередачи:

$$Q_{\text{NH}_3} = \beta \cdot F \cdot (P_{\text{NH}_3} - P_{\text{NH}_3}^P) \quad (48)$$

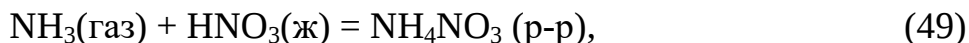
где β – коэффициент массотдачи в газовой фазе;

F – площадь поверхности контакта фаз;

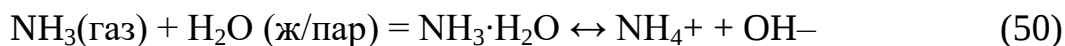
$(P_{\text{NH}_3}, P_{\text{NH}_3}^P)$ – текущая и равновесная концентрация аммиака в газе.

Согласно двухпленочной модели Льюиса и Уитмена величина β обратна пропорциональна толщине пленки, которая определяется гидродинамическими условиями, чем выше степень турбулизации газа, тем меньше толщина пленки и выше β . Следовательно, применяем все способы уменьшения толщины пленки.

2) Процесс абсорбции аммиака раствором азотной кислоты описывается уравнением химической реакции:



которое включает стадию образования гидратированного комплекса:



3.6 Исследование процесса нейтрализации статическим методом

На графиках зависимости объема поглощенного аммиака от времени экспериментально показано (рисунок 34), что для увеличения коэффициента массоотдачи необходимо увеличивать турбулизацию газа и жидкости.

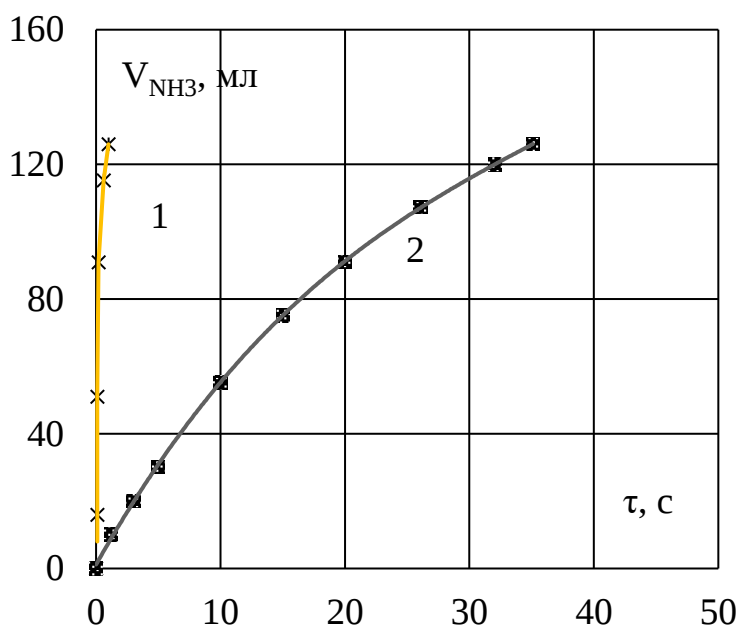


Рисунок 34 – Зависимость объема поглощенного аммиака от времени в условиях без перемешивания (2), в условиях с перемешиванием (1)

Данные зависимости объема газа по времени в системе $\text{NH}_3\text{г} - \text{HNO}_3\text{ж}$ в статическом устройстве от концентрации азотной кислоты 0-32% при температуре 20°C представлены на рисунке 35.

Изменение концентрации азотной кислоты, в растворе от 0 до 32% при температуре 20°C практически не влияет на скорость процесса. При концентрации

азотной кислоты в растворе 32% наблюдается (рисунок 36) некоторое увеличение скорости процесса нейтрализации за счет увеличения доли газофазной реакции.

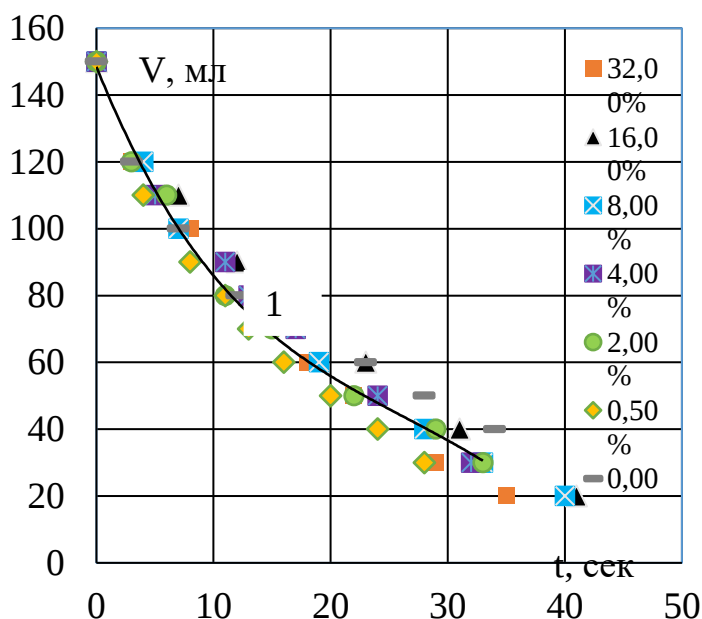


Рисунок 35 – Зависимость изменения объема аммиака от времени при различной концентрации азотной кислоты (0-32%) при температуре 20°C в условиях без перемешивания газа

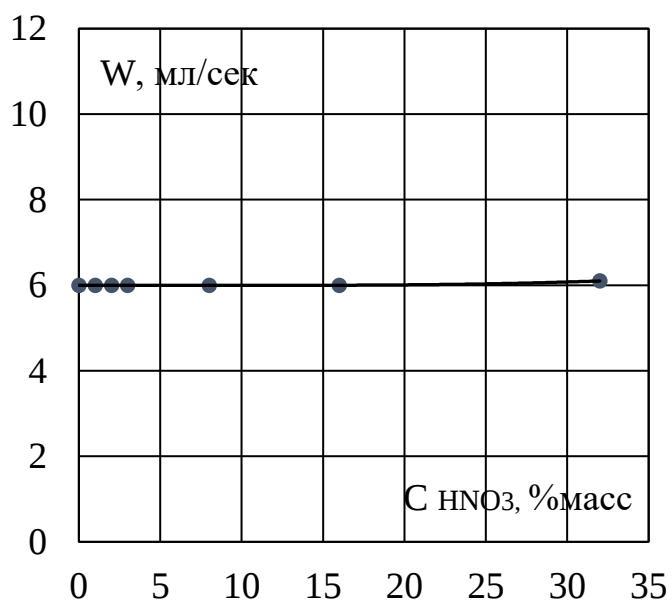


Рисунок 36 – Зависимость скорости процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком от концентрации азотной кислоты в жидкости в условиях без перемешивания фаз

В процессе нейтрализации подвод аммиака происходит вследствие молекулярной и турбулентной диффузии. Относительная роль каждого из этих

процессов определяется отношением β_r/D , где β_r – коэффициент турбулентной диффузии, D – коэффициент молекулярной диффузии. Отношение β_r/D зависит от критерия Рейнольдса и колеблется в пределах $0,002-0,004Re$, таким образом, при проведении процесса нейтрализации в условиях перемешивания турбулентных газожидкостных потоков в барботажном и вихревом устройстве молекулярной диффузией можно пренебречь и учитывать только турбулентную диффузию.

Однако, как отмечено в [98], при течении в тонкой пленке при значениях Re 20-120 эффект молекулярных процессов уже следует учитывать (т. к. $\beta_r/D < 1$).

В условиях эксперимента при условиях характерных для тонких слоев пленок на границе раздела фаз:

$$Re = Vd/\nu_{NH_3} = (0,006 \div 0,039) / 14,7 = 1,59 \cdot 10^{-5},$$

где V – скорость движения газа, м/с;

d – диаметр экспериментального устройства, м;

ν_{NH_3} – кинематическая вязкость m^2/c .

В условиях эксперимента при $Re \ll 1$ становится очевидным, что в тонких пленках на границе раздела фаз основную роль играет процесс молекулярной диффузии.

При $d = 0,039$ м, площадь поверхности контакта фаз экспериментального устройства $F = 1,194 \cdot 10^{-3} m^2$. Значение объемного коэффициента массопередачи, при $W = 6$ мл/с ($6 \cdot 10^{-6} m^3/c$) (рисунок 35) в условиях эксперимента составило:

$$K_y \equiv \beta_r = 6 \cdot 10^{-6} / 1,194 \cdot 10^{-3} = 0,0050, m/c.$$

Полученное значение коэффициента массопередачи показывает, что диффузия аммиака через пограничный газожидкостной ламинарный пленочный слой лимитирующая стадия процесса абсорбции. Интенсификация процесса требует применения способов уменьшения толщины пограничного слоя и увеличения значений числа Рейнольдса. При этом следует отметить, что коэффициент массоотдачи не физическая константа, а кинетическая характеристика, зависит от физических свойств фазы (плотности, вязкости и др.) и

гидродинамических условий в ней связанных как с физико-химическими свойствами фазы, так и с геометрическими факторами (конструкция, размер массообменного устройства аппарата), при условиях мгновенной химической реакции между аммиаком и азотной кислотой как в газе так и в жидкости гидродинамические условия являются основными определяющими условиями величины коэффициента массоотдачи, что необходимо учитывать при разработке технических решений производства нитрата аммония на стадии нейтрализации.

3.7 Определение энергии активации и расчет площади поверхности контакта фаз

Процесс осуществляли в цилиндрическом реакторе заполненным газообразным аммиаком. В начале процесса раствор азотной кислоты подавали в реактор снизу с образованием слоя жидкости имеющего геометрическую поверхность контакта фаз газ-жидкость. Процесс осуществляли при постоянном давлении, значение которого достигается автоматическим перемещением подвижного поршня внутри реактора [84, 99]. По ходу процесса фиксировали положение подвижного поршня на мерной шкале реактора и время.

По изменению объема газа в реакторе в течение времени процесса определяли объем прореагировавшего аммиака. Процесс проводили при температуре раствора: $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_2 = 40^\circ\text{C}$, $T_3 = 60^\circ\text{C}$, $T_4 = 80^\circ\text{C}$.

По результатам исследования процесса нейтрализации получены зависимости объема прореагировавшего аммиака от времени, прошедшего с начала процесса (рисунок 37).

Численное значение объема аммиака в реакторе определяем через определенные интервалы времени по изменению объема газа от начала до завершения процесса по выражению:

$$\Delta V = (V_n - V_k), \quad (52)$$

где V_n – начальный объем газовой фазы, мл;

V_k – конечный объем газовой фазы, мл.

В условиях эксперимента этот объем составил:

$$\Delta V = (140 - 14) = 126 \text{ мл},$$

где 14 мл – конечный объем газовой фазы (воздух);

140 мл – объем газа в реакторе до начала процесса.

Начальную концентрацию аммиака в газовой фазе определяем по уравнению:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta V}{V_{\text{H}}} \cdot 100\% = \frac{126}{140} \cdot 100\% = 90\% \quad (53)$$

На начальном участке процесса по количеству газа, участвующем в процессе в единицу времени, вычисляем скорость массообменного процесса по уравнению:

$$M_T = \Delta V_{t(T)} / \Delta \tau, \quad (54)$$

где M_T – объемная скорость массообменного процесса при температуре T , мл/с;

$\Delta V_{t(T)} = V_{\text{H}} - V_t$ – изменение объема газа в системе газ-жидкость от значения объема газа в начале массообменного процесса V_{H} до текущего значения V_t , при температуре T , мл;

$\Delta \tau$ – интервал времени от начала массообменного процесса до текущего значения, с.

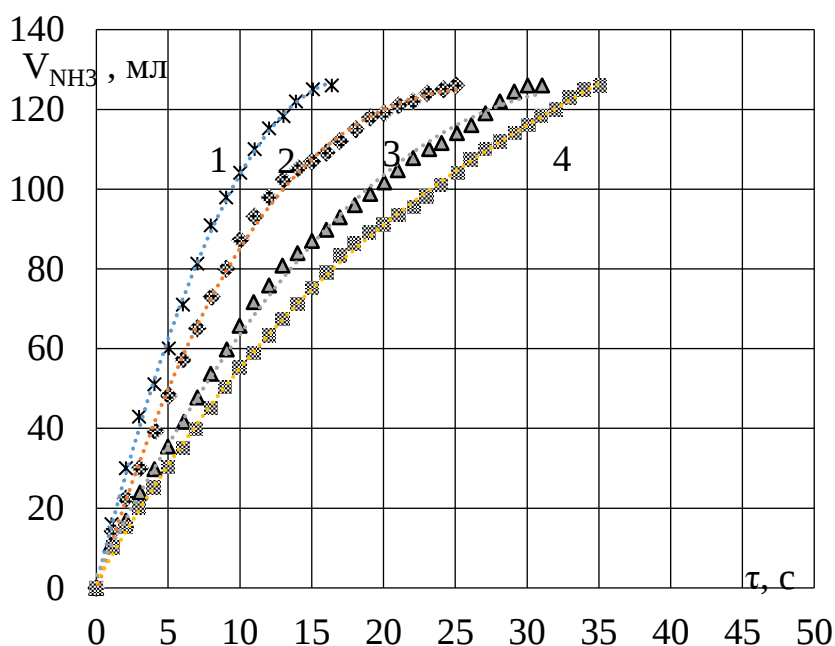


Рисунок 37 – Зависимость объема прореагировавшего аммиака от времени процесса в статическом реакторе 1 - 80°C, 2 - 60°C, 3 - 40°C, 4 - 20°C.

Значение скорости процесса при различных температурах на начальном участке процесса (рисунок 37) составило:

$$1) M_{20^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta V_t(20^{\circ}\text{C})}{\Delta \tau} = \frac{30}{5} = 6,0 \text{ мл/с},$$

$$2) M_{40^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta V_t(40^{\circ}\text{C})}{\Delta \tau} = \frac{36}{5} = 7,2 \text{ мл/с},$$

$$3) M_{60^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta V_t(60^{\circ}\text{C})}{\Delta \tau} = \frac{48}{5} = 9,6 \text{ мл/с},$$

$$4) M_{80^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta V_t(80^{\circ}\text{C})}{\Delta \tau} = \frac{60}{5} = 12,0 \text{ мл/с}.$$

Переводим значения объемных скоростей процесса в мольную скорость по уравнению:

$$M_{nT} = \frac{M_T}{V_M}, \quad (55)$$

где M_{nT} – мольная скорость массообменного процесса при температуре T , моль/с;
 M_T – объемная скорость массообменного процесса при температуре T , мл/с;
 V_M – мольный объем идеального газа 22400, мл/моль.

$$M_n(20^{\circ}\text{C}) = \frac{6,0}{22400} = 2,678 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{с}} \quad M_n(40^{\circ}\text{C}) = \frac{7,2}{22400} = 3,214 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$$

$$M_n(60^{\circ}\text{C}) = \frac{9,6}{22400} = 4,285 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{с}} \quad M_n(80^{\circ}\text{C}) = \frac{12,0}{22400} = 5,357 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$$

Значение величины энергии активации определяем графическим методом (рисунок 38). Для этого строим график в координатах $\ln k$ от $1/T$.

$$\ln k(20^{\circ}\text{C}) = \ln 2,678 \cdot 10^{-4} = -8,225 \text{ Моль/с};$$

$$\ln k(40^{\circ}\text{C}) = \ln 3,214 \cdot 10^{-4} = -8,042 \text{ Моль/с};$$

$$\ln k(60^{\circ}\text{C}) = \ln 4,285 \cdot 10^{-4} = -7,755 \text{ Моль/с};$$

$$\ln k(80^{\circ}\text{C}) = \ln 5,357 \cdot 10^{-4} = -7,532 \text{ Моль/с}.$$

Расчетная величина энергии активации составит. Значение T_1 T_4 приводится в градусах Кельвина:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_{T_4}}{k_{T_1}} \cdot R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_4}\right)} = \frac{\ln \frac{5,357 \cdot 10^{-4}}{2,678 \cdot 10^{-4}} \cdot 8,314}{\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{353}\right)} = \frac{0,744 \cdot 8,314}{0,00058} = 10668 \text{ Дж/моль} \quad (56)$$

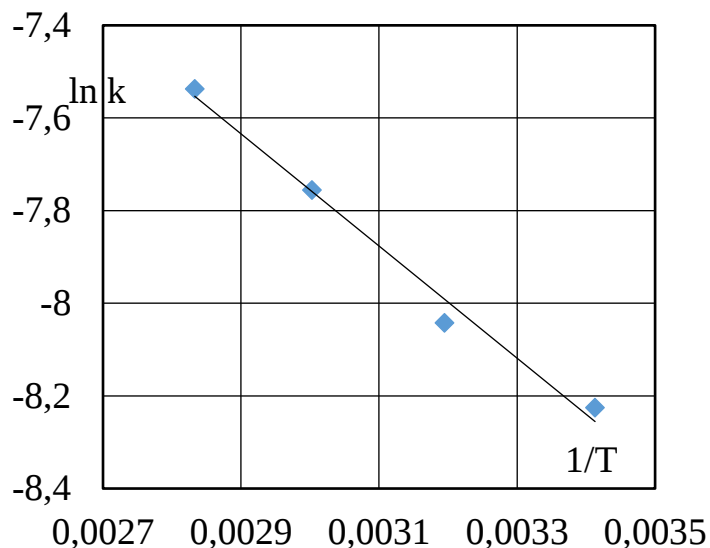


Рисунок 38 – Зависимость константы скорости реакции нейтрализации азотной кислоты от температуры в координатах Аррениуса

Для определения величины площади поверхности контакта фаз в реакторе для обеспечения принятой для расчета мощности производства нитрата аммония 900 тыс. тн/год, количество суток работы в году 340, режим работы круглосуточный; производительность по аммиаку при норме расхода $214 \text{ кг NH}_3 / 1 \text{ тн NH}_4\text{NO}_3$: $V_{\text{NH}_3} = 566,47 \text{ т/сут} = 6,556 \text{ кг/с}$ применяем выражение:

$$F_{aT} = \frac{B}{(K_{yT} \cdot \Delta Y_{cp})}, \quad (57)$$

где F_{aT} – площадь поверхности контакта фаз при температуре T , м^2 ;

B – заданная производительность по аммиаку, кг/с ;

K_y – коэффициент массопередачи процесса при температуре T , $\text{кг/с} \cdot \text{м}^2$;

ΔY_{cp} – средняя движущая сила массообменного процесса.

Коэффициент массопередачи K_y , отнесенный к единице площади поверхности контакта фаз при температуре T , вычисляем по выражению:

$$K_{yT} = \frac{M_{mT}}{F}, \quad (58)$$

где M_{mT} – скорость процесса, кг/с ;

F – площадь поверхности контакта фаз в системе газ-жидкость, м^2 .

Переводим значение объемной скорости массообменного процесса при температуре Т в размерность кг/с по формуле:

$$M_{mT} = M_{vT} \cdot \rho_{NH_3}, \quad (59)$$

где M_{vT} – значение объемной скорости массообменного процесса при температуре Т, м³/с;

$\rho_{NH_3} = 0,73$ кг/м³ – плотность аммиака.

Значение скорости процесса составило:

$$M_{m 20\text{ }^{\circ}\text{C}} = 6,0 \cdot 10^{-6} \cdot 0,73 = 4,380 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с,}$$

$$M_{m 40\text{ }^{\circ}\text{C}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \cdot 0,73 = 5,256 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с,}$$

$$M_{m 60\text{ }^{\circ}\text{C}} = 9,6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,73 = 7,008 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с,}$$

$$M_{m 80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1,20 \cdot 10^{-5} \cdot 0,73 = 8,760 \cdot 10^{-6} \text{ кг/с.}$$

Геометрическая площадь поверхности контакта фаз в системе газ-жидкость цилиндрического реактора определяется по выражению:

$$F = \frac{(\pi \cdot D^2)}{4}, \quad (60)$$

где $D = 0,039$ м – внутренний диаметр цилиндрического реактора.

$$F = \frac{(3,14 \cdot 0,001521)}{4} = 1,194 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$$

Эффективную площадь поверхности контакта фаз вычисляем по уравнению:

$$F_{\text{эф}} = F \cdot Z_{NH_3}, \quad (61)$$

где $Z_{NH_3} = 0,9$ – мольная доля аммиака в газовой фазе в начале процесса.

$$F_{\text{эф}} = 1,194 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9 = 1,075 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$$

При этом коэффициент массопередачи отнесенный к поверхности контакта фаз составит

$$K_{y 20\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{M_{m 20\text{ }^{\circ}\text{C}}}{F_{\text{эф}}} = 4,074 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с} \cdot \text{м}^2$$

$$K_{y 40\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{M_{m 40\text{ }^{\circ}\text{C}}}{F_{\text{эф}}} = 4,889 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с} \cdot \text{м}^2$$

$$K_{y\ 60\ ^\circ\text{C}} = \frac{M_{m\ 60\ ^\circ\text{C}}}{F_{\text{эф}}} = 6,519 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с} \cdot \text{м}^2$$

$$K_{y\ 80\ ^\circ\text{C}} = \frac{M_{m\ 80\ ^\circ\text{C}}}{F_{\text{эф}}} = 8,148 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с} \cdot \text{м}^2$$

Величину движущей силы процесса абсорбции определяем как разность значения концентрации аммиака в газовой фазе и значения равновесной концентрации аммиака над жидкой фазой [100]. Для упрощения принимаем: значение концентрации аммиака в газе на начальном участке процесса равным начальной концентрации, значение равновесной концентрации аммиака над жидкой фазой равным нулю.

$$\Delta Y_{\text{ср}} = \frac{C_{\text{NH}_{3\text{газ}}} - C_{\text{NH}_{3\text{жид}}}}{100\ \%} = \frac{90\% - 0\%}{100\%} = 0,9. \quad (62)$$

Значение площади поверхности контакта фаз для обеспечения заданной производительности по аммиаку при соответствующей температуре процесса составит

$$F_{a\ 20\ ^\circ\text{C}} = \frac{6,556}{4,074 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9} = 1778,03 \text{ м}^2$$

$$F_{a\ 40\ ^\circ\text{C}} = \frac{6,556}{4,889 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9} = 1489,96 \text{ м}^2$$

$$F_{a\ 60\ ^\circ\text{C}} = \frac{6,556}{6,519 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9} = 1117,41 \text{ м}^2$$

$$F_{a\ 80\ ^\circ\text{C}} = \frac{6,556}{8,148 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9} = 894,01 \text{ м}^2$$

Зависимость константы скорости процесса от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$K = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}. \quad (63)$$

Отсюда $\ln k(160^\circ\text{C}) = -6,860$ Моль/с, при этом мольная скорость при принятой температуре процесса в промышленном реакторе 160°C (92% раствор NH_4NO_3) составит $M_{n\ (160^\circ\text{C})} = 10,489 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{с}}$.

Зависимость скорости процесса от температуры приближённо описывается эмпирическим законом Вант-Гоффа:

$$M_t = M_0 \gamma^n, \quad (64)$$

где M_0 – скорость процесса при температуре t_0 ;

M_t – скорость процесса при температуре t_1 ;

γ_{20} – температурный коэффициент скорости процесса в интервале 20°C ;

$n = \frac{t - t_0}{20}$ – число интервалов изменения температуры;

$$M_{m\ 80\text{ C}} = 8,760 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{с}}, \quad M_{m\ 60\text{ C}} = 7,008 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{с}}, \quad \gamma_{20} = \frac{8,760 \cdot 10^{-6}}{7,008 \cdot 10^{-6}} = 1,25.$$

Вычислим значение скорости процесса в реакторе при температуре процесса нейтрализации равным 160°C

$$M_{m\ 160\text{ C}} = M_{m\ 80\text{ C}} \cdot 1,25^4 = 8,760 \cdot 10^{-6} \cdot 1,25^4 = 13,076 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг}}{\text{с}}.$$

Мольная доля синтетического аммиака в газовой фазе поступающей на стадию нейтрализации технологии производства нитрата аммония равна единице при этом коэффициент массопередачи отнесенный к поверхности контакта фаз составит

$$K_{y\ 160^\circ\text{C}} = \frac{M_{m\ 160^\circ\text{C}}}{F} = \frac{13,076 \cdot 10^{-6}}{1,194 \cdot 10^{-3}} = 10,951 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с} \cdot \text{м}^2.$$

Значение площади поверхности контакта фаз для обеспечения расчетной мощности производства нитрата аммония в промышленных условиях проведения процесса составит

$$F_{a\ 160\text{ }^\circ\text{C}} = \frac{6,556}{10,951 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0} = 598,67 \text{ м}^2.$$

В экспериментальном реакторе осуществлено поршневое движение потока в неподвижной среде, конвективная диффузия и продольное перемешивание практически отсутствуют. Следовательно, степень отклонения разработанной модели реактора от идеального реактора вытеснения равна нулю. При концентрации азотной кислоты в растворе менее 2-4% – газофазная реакция

практически отсутствует, в этом случае скорость процесса лимитируется и определяется диффузией аммиака из газа в жидкость.

В присутствии азотной кислоты концентрация диффундирующего аммиака в жидкости далека от концентрации насыщения. Следовательно, процесс в аппарате осуществляется за счет диффузии аммиака из газа в жидкость и K_y – характеризует плотность диффузионного потока в ламинарном газожидкостном слое практически неподвижной тонкой пленке жидкости на границе раздела фаз. В процессе нейтрализации скорость химической реакции значительно превышает скорость диффузии $K_y \ll K_r$, процесс протекает в диффузионном режиме. В этом случае наблюдаемая экспериментально константа скорости процесса определяется скоростью диффузии, $K^* = K_y$. В качестве константы диффузии может выступать величина D/δ , где δ – толщина пограничного слоя. Для жидкого раствора в воде она составляет при обычных условиях величину порядка 0,01 см [101]. При возрастании конвекции толщина пограничного слоя δ уменьшается (зависит от вязкости среды, теплообмена, эффективности перемешивания и кратности поверхности обновления контакта фаз – которые имеют максимум). Общее сопротивление процесса абсорбции аммиака определяется значениями β_r и $\beta_{ж}$, главным образом значением m :

$$1/k = 1/\beta_r + m/\beta_{ж} \quad (65)$$

где k_y – коэффициент массопередачи;

β_r и $\beta_{ж}$ – коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах соответственно;

m – константа фазового равновесия.

При $m \ll 1$ значением $m/\beta_{ж}$ пренебрегают. Основное сопротивление массопередаче аммиака ($m = 0,7$), сосредоточено в газовой фазе, тогда:

$$Q = \beta_r \cdot F \cdot (C_T - C_P) \quad (66)$$

где Q – скорость абсорбции;

β_r – коэффициент массоотдачи в газовой фазе;

F – поверхность контакта фаз;

C_T, C_P – текущая и равновесная концентрации аммиака в газовой фазе.

Наиболее эффективно ускоряют массоотдачу аммиака в газе вихревые контактные устройства (ВКУ), обеспечивающие одновременное повышение значений F и β_r за счет высокой степени обновления поверхности контакта фаз и высокой турбулизации газа. ВКУ обладают минимальным брызгоуносом за счет сепарации фаз в поле центробежных сил.

Величина минимального брызгоуноса ВКУ должна определяться значением предельно-допустимого газового выброса (ПДВ) вредных веществ, аммиака азотной кислоты и нитрата аммония в атмосферу. Однако, обеспечение ПДВ вредных веществ дополнительно требует применения системы улова брызг и капель жидкости фильтрующими элементами.

Вышесказанное предполагает пути модернизации процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком, которые должны быть направлены на интенсификацию технологии производства нитрата аммония обеспечивающую увеличение пропускной способности реактора по газовой фазе, на обеспечение оптимальной конвекции фаз, сокращение брызгоуноса и минимизацию образования аэрозоля нитрата аммония в реакторе. Кроме того, ввиду экзотермичности процесса обеспечение отвода тепла имеет большое значение.

Сформулированные пути модернизации оптимально обеспечивает применение вихревых контактных устройств реактора. Конструкции вихревых контактных устройств позволяют эффективно совмещать процессы теплообмена и массообмена [102, 103]. В некоторых технологических процессах вихревые аппараты позволили не только интенсифицировать процессы, но и сократить капитальные и энергетические затраты практически до нуля. Последнее достигается за счет совмещения разных процессов внутри одного вихревого устройства.

3.8 Исследование гидравлического сопротивления вихревых контактных устройств и аппаратов

Гидравлическое сопротивление новых вихревых контактных устройств (ВКУ) для аппаратов-нейтрализаторов исследована на лабораторной установке по

методике [87, 89]. Модель аппарата диаметром 0,140 м, диаметр ВКУ 0,050 м. Высота пластин 0,065 м, количество пластин 10, площадь сечения каналов пластин 0,0019 м².

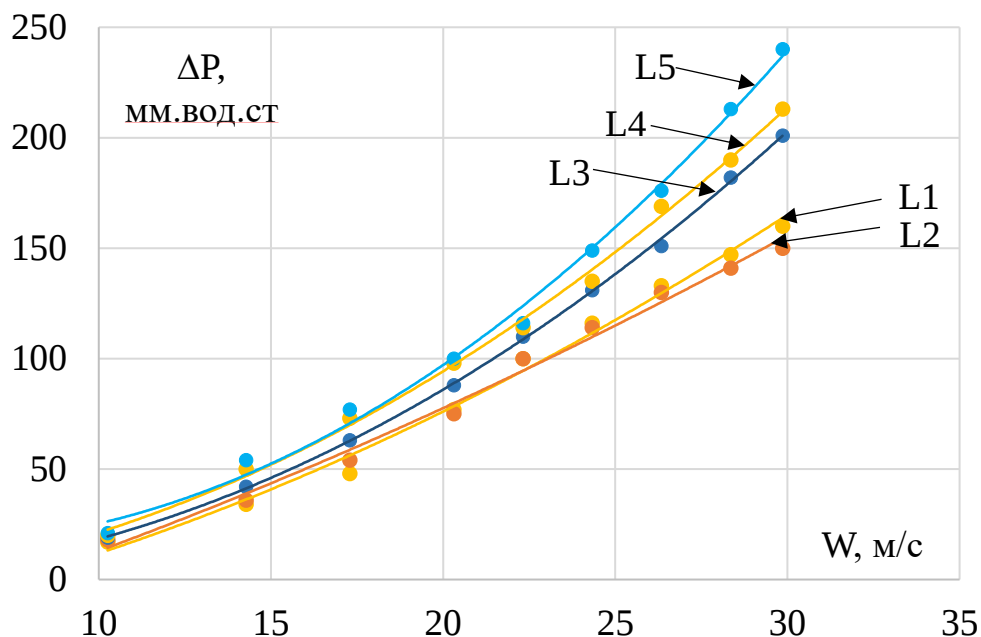


Рисунок 39 – Зависимость гидравлического сопротивления орошаемого одноступенчатого вихревого аппарата с нисходящим движением фаз от скорости газового потока в щелях завихрителя при различных расходах жидкости L , кг/с ($L1 - 0,017$, $L2 - 0,048$, $L3 - 0,100$, $L4 - 0,143$, $L5 - 0,239$)

При малых скоростях газа и плотности орошения при полном покрытии всей поверхности внутри аппарата пленкой жидкости, когда сила взаимодействия жидкости и газа мала, возникает потеря устойчивости течения [104], которая сопровождается падением сопротивления течению среды [105]. С подобным явлением связано обнаруженное снижение гидравлического сопротивления [106] в закрученном потоке, при малых скоростях газа с малой плотностью орошения (примерно $1,21 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2\text{с}$) при возрастании числа Рейнольдса.

Нисходящий способ подачи газа в аппарат, включающим одну ступень ВКУ (рисунок 39) при изменении величины отношения (L/G), в интервале L / G от 3,5 до 12, при $W = 9,9 \text{ м/с}$ обеспечивает устойчивую работу при гидравлическом сопротивлении 15 мм. вод. ст. При скорости 15 м/с гидравлическое сопротивление составляет 52 мм. вод. ст. На этой основе разработано промышленное устройство – аппарат с нисходящим способом подачи газа, реализующее новый способ

нейтрализации азотной кислоты аммиаком [107], обеспечивающий принцип минимизации образования частиц нитрата аммония и принцип увеличения пропускной способности по газу и жидкости.

Гидравлическое сопротивление типового аппарата-нейтрализатора (ИТН) при восходящем способе подачи газа в реакционный стакан составляет 5000 мм. вод. ст., что ограничивает пропускную способность аппарата и снижает производительность стадии нейтрализации. Исключает эффективное применение разбавленных аммиак содержащих газов низкого давления в аппарате ИТН.

Исследованные устройства подобны устройству ВКУ разработанного промышленного аппарата-нейтрализатора по скорости потоков газа и жидкости. В случае переноса значений гидравлического сопротивления модельных ВКУ на промышленный вихревой аппарат-нейтрализатор погрешность составит 15% [106]. Конструкция разработанного промышленного аппарата-нейтрализатора, включает три ступени ВКУ. Тогда гидравлическое сопротивление аппарата будет 156 мм. вод. ст. $\pm 15\%$.

Наличие постоянно присутствующей концентрации частиц НА над продукционным раствором требует наличия стадии очистки отходящих газов. Для очистки отходящих газов разработана брызготуманоловушка с вихревым контактным устройством и рукавными фильтрами.

Работа брызготуманоловушки как правило осуществляется при низком расходе жидкости L1. Зависимость гидравлического сопротивления ВКУ брызготуманоловушки от скорости газового потока показывает (рисунок 40), что при скорости 15 м/с при низком расходе жидкости гидравлическое сопротивление ВКУ составляет порядка 80 мм вод ст.

Выше показано, что Гидравлическое сопротивление фильтров при скорости фильтрации 0,2 м/с составляет 80 мм. вод. ст. Тогда общее сопротивление разработанной брызготуманоловушки составляет 160 мм вод. ст.

Экспериментально показано что разработанные ВКУ, с нисходящим способом подачи. предназначенные для аппарата-нейтрализатора и разработанные аппараты с ВКУ с восходящим способом подачи устойчиво работают в широком

диапазоне значительно меняющегося соотношения расхода жидкости и газа L/G от 3,3 до 12. При этом гидравлическое сопротивление аппарата стадии нейтрализации может быть уменьшено в несколько раз.

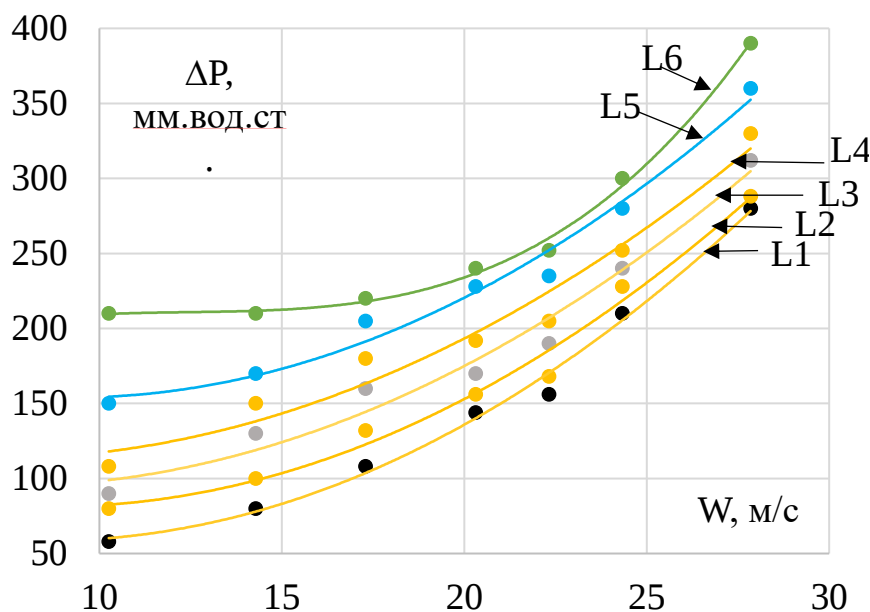


Рисунок 40 – Зависимость гидравлического сопротивления орошаемого вихревого устройства брызготуманоловушки от скорости газового потока в щелях завихрителя при различных расходах жидкости L , кг/с (L1 – 0,010, L2 – 0,050, L3 – 0,10, L4 – 0,150, L5 – 0,200, L6 – 0,239)

Для уменьшения гидравлического сопротивления и повышения производительности аппаратов-нейтрализаторов производства нитрата аммония разработан новый способ и устройство с нисходящим способом подачи газа для промышленных аппаратов нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Выявленные закономерности позволили научно обосновать разработку способа нейтрализации азотной кислоты аммиаком и устройства для его осуществления, для обеспечения технологических режимов минимизации образования аэрозоля в процессе нейтрализации, при проектировании фильтров для эффективной очистки выходящих газовых выбросов производства нитрата аммония от токсичных веществ [108]. На этой основе разработана и предложена новая технологическая схема стадии нейтрализации [109].

3.9 Анализ результатов теоретического и экспериментального исследования

Анализ промышленных способов технологии [14, 28] нейтрализации раствора HNO_3 газообразным NH_3 показал, что процесс протекает как в газе, так и в жидкости. Некоторые авторы, отмечают, что в химических гетерогенных процессах Г-Ж реакции протекают в основном в жидкой фазе [110]. Однако в условиях процесса нейтрализации растворов азотной кислоты аммиаком экспериментально показано что в газе кроме NH_3 присутствуют пары HNO_3 , при нейтрализации раствора азотной кислоты газообразным аммиаком протекает два параллельных процесса, протекающих в газовой и жидкой фазах при этом химическая реакция взаимодействия аммиака с азотной кислотой протекает менее чем за одну секунду, как в газе, так и в жидкости. При этом скорость нейтрализации [85, 92, 109], лимитируется гетерогенным процессом массоотдачи в газовой фазе в диффузионной области через газожидкостной слой на границе раздела фаз.

. На рисунке 41 представлена зависимость равновесного давления паров HNO_3 в газе от концентрации HNO_3 в водном растворе. Из кривых рисунка 41 видно, что при увеличении концентрации HNO_3 в растворе от 1% до, например, 50%, давление паров HNO_3 увеличивается не в 50 раз, а в несколько сотен раз при этом газофазный процесс становится преобладающим. Кроме того, с увеличением температуры концентрация паров HNO_3 в газе также резко увеличивается. Поэтому с увеличением температуры доля газофазной реакции:



увеличивается, при этом образуется повышенное количество аэрозоля нитрата аммония. Теоретический анализ и экспериментальные исследования процесса показывают, что скорость процесса взаимодействия азотной кислоты и аммиака велика. Скорость химической реакции в жидкой фазе описывается уравнением:

$$\frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dt} = k \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HNO}_3] \quad (68)$$

где k – константа скорости химической реакции в жидкости;

$[\text{NH}_4\text{OH}]$, $[\text{HNO}_3]$, $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ – концентрации веществ в жидкости.

При избытке азотной кислоты в растворе уравнение скорости химической реакции в жидкости приобретает вид:

$$\frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{d\tau} = k \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]. \quad (69)$$

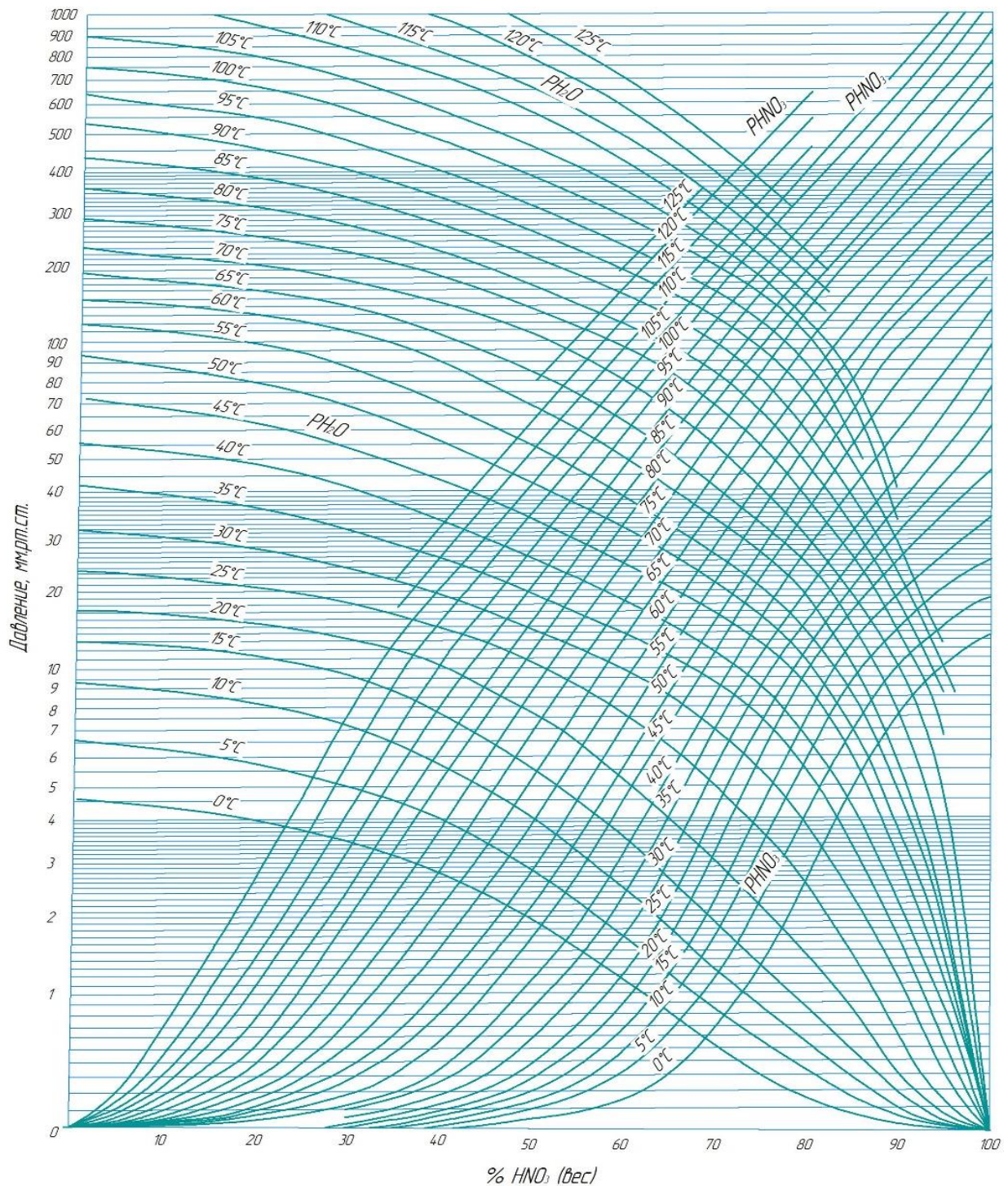


Рисунок 41 – Зависимость равновесного давления паров HNO₃ в газе над водным раствором HNO₃ при разной температуре по данным Миниовича [12], Антрощенко и Каргина [111].

При этом скорость процесса лимитируется скоростью массообменного процесса подвода аммиака из газовой фазы к жидкости:

$$Q_{\text{NH}_3} = \beta_{\text{г}} \cdot F \cdot (P_{\text{NH}_3} - P_{\text{NH}_3}^{\text{р}}) \quad (70)$$

где $\beta_{\text{г}}$ – коэффициент массоотдачи в газовой фазе;

F – площадь поверхности контакта фаз;

P_{NH_3} , $P_{\text{NH}_3}^{\text{р}}$ – текущая и равновесная концентрация аммиака в газе.

$$\beta_{\text{г}} = D/\delta_{\text{пл}} \quad (71)$$

где $\delta_{\text{пл}}$ – толщина пленки сторон поверхности контакта фаз.

Согласно двухпленочной модели Льюиса и Уитмена величина $\beta_{\text{г}}$ обратна пропорциональна толщине пленки, которая определяется гидродинамическими условиями, чем выше турбулентны фазы, тем меньше толщина пленки и выше $\beta_{\text{г}}$, а коэффициент массоотдачи линейно зависит от коэффициента диффузии.

В присутствии азотной кислоты в жидкости величина равновесной концентрации аммиака над раствором в газе зависит от температуры. При этом реакция нейтрализации азотной кислоты лимитируется скоростью процесса переноса аммиака из объема газа к поверхности контакта фаз.

$$Q_{\text{NH}_3} = \beta_{\text{г}} \cdot F \cdot P_{\text{NH}_3} \quad (72)$$

Следовательно, увеличение эффективности перемешивания раствора в области подачи азотной кислоты снижает долю нежелательной химической реакции в газовой фазе в процессе нейтрализации. Уравнение скорости газофазной реакции имеет вид:

$$Q_{(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = k \cdot \varphi_{\text{NH}_3} \cdot \varphi_{\text{HNO}_3} \quad (73)$$

где φ_{NH_3} , φ_{HNO_3} – объемная мольная доля аммиака и паров азотной кислоты в газовой фазе соответственно.

При избытке аммиака в газе уравнение скорости химической реакции в газе принимает вид:

$$Q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = k \cdot \varphi_{\text{HNO}_3} \quad (74)$$

При избытке паров азотной кислоты в газе уравнение скорости газофазной реакции принимает вид:

$$Q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = k \cdot \varphi_{\text{NH}_3} \quad (75)$$

Следовательно, количество прореагировавшего аммиака в газовой фазе будет лимитироваться количеством десорбирующихся паров HNO_3 в газовую фазу и описывается уравнением:

$$Q_{\text{NH}_3} = \beta \cdot F \cdot (\varphi_{\text{HNO}_3}^P - \varphi_{\text{HNO}_3}) \quad (76)$$

где β – коэффициент массотдачи в газовой жидкой фазе;

F – площадь поверхности контакта фаз;

$\varphi_{\text{HNO}_3}^P$ φ_{HNO_3} – равновесная и текущая объемная мольная доля паров азотной кислоты над жидкостью соответственно.

При этом равновесное положение фронта процесса реакции нейтрализации и соотношение доли газофазной и жидкофазной реакции зависит от соотношения скоростей процессов диффузии и растворения газообразного аммиака с образованием активного комплекса и десорбции из раствора и диффузии паров азотной кислоты, законом распределения компонентов между фазами и соотношения константы скорости диффузии и константы скорости химической реакции [92, 110] при фактических промышленных условиях проведения процесса.

Внутри промышленных аппаратов-нейтрализаторов аммиака температура раствора достигает 160°C . При подаче 56% HNO_3 равновесная упругость паров азотной кислоты принимает максимально возможное значение, при которой доля реакции в газовой фазе в действующих аппаратах становится значительной. Расчетная величина доли газофазной химической реакции достигает более 20%.

Критическая величина пересыщения газовой фазы по парам NH_4NO_3 мала, пары NH_4NO_3 мгновенно конденсируются. В объеме газа при смешении потока аммиака с парами азотной кислоты в условиях создания пресыщения [112] образуется большое количество мелких частиц.

Сокращение количества частиц NH_4NO_3 в газе обеспечивается при концентрации HNO_3 в растворе меньше некоторой величины. Реакция нейтрализации будет полностью протекать по механизму абсорбции в жидкости и частицы тумана NH_4NO_3 в газовой фазе практически не образуются. Тогда, при подаче в зону реакции концентрация HNO_3 должна быть доведена до соответствующей низкой концентрации. Это технически возможно на основе предварительного смешения подачи 56% HNO_3 перед нейтрализатором, с циркулирующим горячим продукционным раствором NH_4NO_3 . Кратность циркуляции раствора NH_4NO_3 через аппарат-нейтрализатор и смеситель с помощью насоса должна обеспечивать соответствующее разбавление 56%-ой HNO_3 , поступающей по материальному балансу. Растворимость NH_3 в жидкости при высокой температуре мала. Соответствующая концентрация HNO_3 также может быть низкой. При этом скорость химической реакции лимитируется процессом диффузии NH_3 в жидкость.

Экспериментально показано, что скорость процесса абсорбции практически не зависит от концентрации азотной кислоты в жидкости, тогда уравнение скорости процесса нейтрализации примет вид (70). Очевидно, что ввод HNO_3 с концентрацией 56 % внутрь действующих промышленных нейтрализаторов связан с риском образования в газовой фазе высокой концентрации тумана, что является причиной потерь продукта и загрязнения окружающей среды. Это приводит к сложной научно-технической и экологической проблеме по созданию эффективных способов и устройств очистки отходящих газов. Для решения экологической проблемы основное внимание в первую очередь, должно быть сосредоточено на надежном предварительном смешении 56 %-ого раствора HNO_3 с раствором NH_4NO_3 до абсорбера.

Абсорбция NH_3 как легко растворимого в воде газа протекает быстро. Кроме того, не только процесс абсорбции NH_3 , но и процесс десорбции NH_3 лимитируется массоотдачей в газовой фазе [113, 114]. Поэтому для повышения производительности процесса нейтрализации перспективными являются вихревые контактные устройства. Из числа известных вихревых устройств наиболее

эффективны в специфичных условиях нейтрализации вихревые устройства с нисходящим способом взаимодействия фаз. Эти устройства практически не ограничены по производительности при одновременно минимальном гидравлическом сопротивлении позволяют создавать агрегаты большой единичной мощности.

Можно сделать вывод, что принципиальная технологическая схема первой по ходу газа ступени контакта фаз должна включать ВКУ-нейтрализатор, работающий в режиме нисходящего способа подачи газа, насос для циркуляции жидкости. Для очистки отходящих газов после нейтрализатора должна быть предусмотрена эффективная брызголовушка и эффективный улов мелких частиц аэрозоля на волокнистых фильтрах.

В общей технологической схеме стадии нейтрализации оптимальное число аппаратов для последовательного прохождения газового потока принято трем: вихревой нейтрализатор и две брызготуманоловушки. В действующем нейтрализаторе ИТН применяется до 5 ступеней контакта фаз. Однако для реакции необходима три теоретических ступени [115]. Для увеличения степени использования аммиака необходима разработка нового способа и устройства аппарата нейтрализации с высокой кратностью обновления поверхности контакта фаз. Очистка сокового пара до санитарных норм требует применения многоступенчатой абсорбции кислым конденсатом с последующей очисткой через фильтр [116].

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ АММИАКОМ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

4.1 Разработка способа и устройства для нейтрализации азотной кислоты аммиаком

Задача создания аппаратного оформления модернизированной стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком состоит в разработке способа организации взаимосвязанных технологических процессов, и устройства аппарата, обеспечивающих получение продукта нужного качества при минимальной себестоимости [117] и высокой производительности при минимальных выбросах вредных веществ.

В аппарат ИТН азотную кислоту и газообразный аммиак подают на нейтрализацию с низа корпуса в стакан, (рисунок 11), [14]. Недостатком способа является пониженная производительность и высокое содержание азотной кислоты и нитрата аммония в выходящем газовом потоке.

На ОАО «Куйбышев Азот» предложен способ подачи азотной кислоты и газообразного аммиака на нейтрализацию, посредством контура циркуляции с низа корпуса в стакан (рисунок 42). Недостатком способа является повышенное содержание азотной кислоты и нитрата аммония в выходящем газовом потоке и невозможность увеличивать подачу газообразного аммиака и азотной кислоты, не позволяющее увеличивать производительность.

Повышение производительности достигается модернизированным способом нейтрализации, в котором азотную кислоту и аммиак подают на нейтрализацию

сверху вниз корпуса аппарата, при этом газообразный аммиак подают через патрубок в стакан, азотную кислоту подают посредством контура циркуляции на тарелку (рисунок 43).

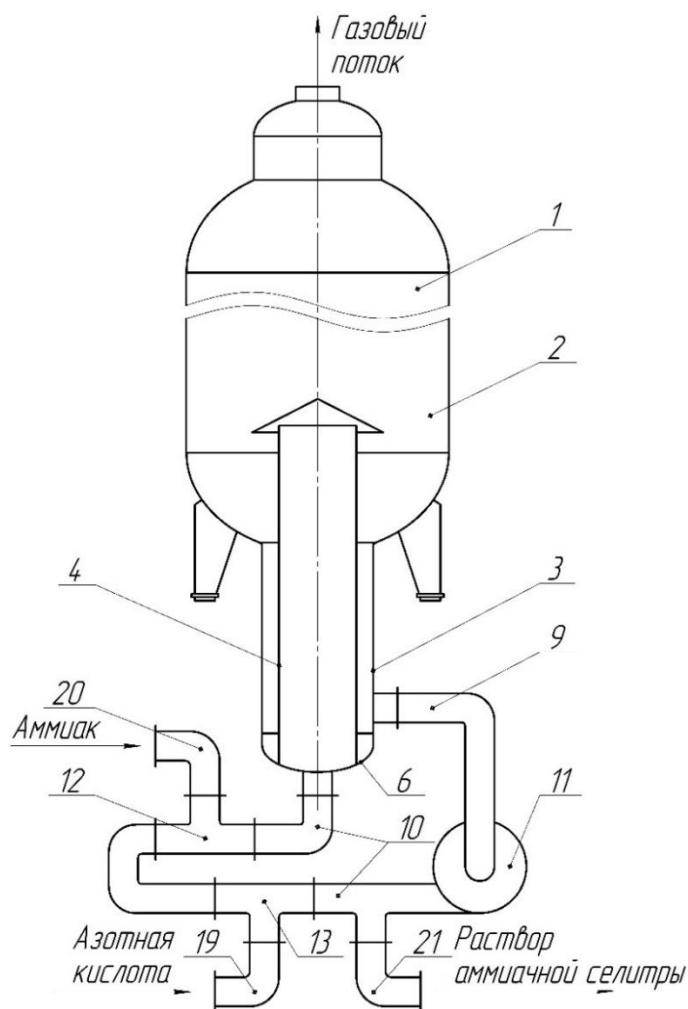
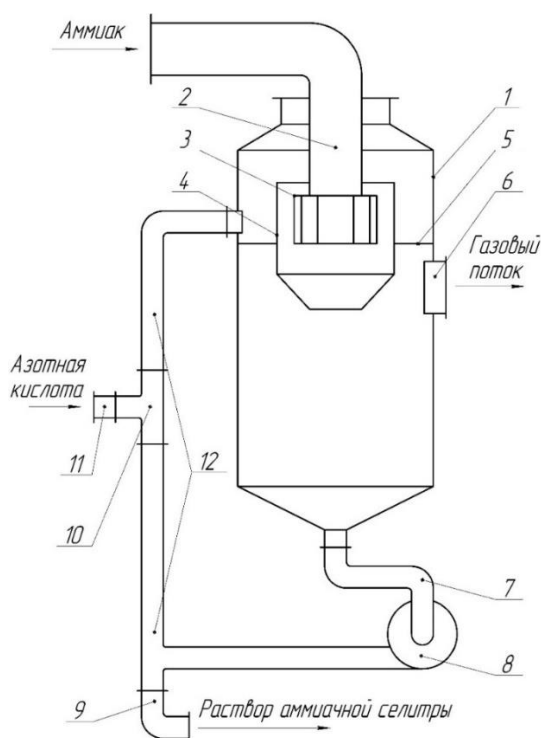


Рисунок 42 – Аппарат ИТН с внешним контуром циркуляции

1 – Корпус 2 – Патрубок вывода газового потока 3 – Стакан 4 – всасывающий трубопровод 5 – насос 6 – нагнетательный трубопровод 7 – патрубок вывода раствора нитрата аммония 8 – патрубок подачи азотной кислоты 9 – патрубок подачи аммиака [83].

Аппарат работает следующим образом (рисунок 43). Контур циркуляции, включающий насос (8), патрубок вывода раствора нитрата аммония (9), смеситель азотной кислоты (10), соединенных трубопроводом, нагнетания (12) заполняют раствором азотной кислоты по патрубку подачи (11) через смеситель азотной кислоты (10). Затем заполняют нижнюю часть корпуса (1) и всасывающий трубопровод (7).

После включения насоса (8) через смеситель азотной кислоты (10) в корпус (1) по трубопроводу нагнетания (12) азотная кислота поступает в верхнюю часть аппарата на тарелку (5). Газообразный аммиак через патрубок подачи аммиака (2), подают в стакан (3). Выходя из стакана, боковая поверхность которого выполнена из пластин с образованием тангенциальных щелей, газовый поток раскручивается, смешивается с раствором азотной кислоты и движется вниз. При этом происходит нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком.



1 – Корпус 2 – Патрубок подачи аммиака 3 – Стакан-завихритель 4 – Обечайка
5 – Тарелка 6 – Патрубок вывода газового потока 7 – Всасывающий трубопровод,
8 – Насос, 12 – Нагнетательный трубопровод, 9 – Патрубок вывода раствора
нитрата аммония, 10 – Смеситель азотной кислоты, 11 – Патрубок подачи азотной
кислоты.

Рисунок 43 – Модернизированный аппарат нейтрализации

Выделяющееся в ходе нейтрализации тепло вызывает испарение воды. Газовый поток выходит из корпуса аппарата через боковой патрубок вывода газового потока (6) под тарелкой (5). Циркулирующий поток раствора нитрата аммония выходит вниз корпуса аппарата во всасывающий трубопровод (7) контура циркуляции. Часть циркулирующего продукционного раствора выводится через патрубок (9). Применение разработанного способа и устройства позволяет

модернизировать стадию нейтрализации азотной кислоты аммиаком направленную на повышение производительности при интенсификации тепло-массообмена, позволяющего увеличивать подачу аммиака и азотной кислоты на нейтрализацию. При этом уменьшить содержание нитрата аммония и азотной кислоты в выходящем газовом потоке в два и более раз [107].

4.2 Разработка технологической схемы стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком

На основе выполненного экспериментального исследования выполнена модернизация стадии нейтрализации азотной кислоты аммиак содержащими газами дистилляции и аммиаком из сети предприятия для производства нитрата аммония ОАО «Куйбышев-Азот», г. Тольятти [109, 118]. Основной причиной модернизации стала высокая концентрация вредных веществ в газе после действующего абсорбера аммиака из газов дистилляции [119] (таблица 7).

Таблица 7 – Концентрация вредных веществ после действующей стадии нейтрализации производства нитрата аммония ОАО «Куйбышев-Азот», г. Тольятти

Наименование	Концентрация, мг/м ³	ПДК, мг/м ³
Нитрат аммония	1000	50
Азотная кислота	5000	50

В действующем абсорбере-нейтрализаторе упругость паров 56% HNO_3 велика в зоне реакции процесс нейтрализации протекает преимущественно в газовой фазе интенсивно образуются мелкие частицы нитрата аммония, которые в действующем абсорбере эффективно не улавливаются. Для снижения концентрации аэрозоля нитрата аммония в газе доля газофазной реакции за счет снижения концентрации HNO_3 в зоне реакции, должна быть уменьшена.

Исследование показало, что скорость десорбции паров азотной кислоты минимальна при концентрации HNO_3 менее 2-4%. На этой основе предложен способ нейтрализации в котором 56% HNO_3 разбавляют до подачи в аппарат до 2-4%. Процесс разбавления исходной кислоты легко осуществить на практике на

основе применения контура циркуляции жидкости с использованием насоса. Исходная азотная кислота при этом вводится внутрь контура циркуляции жидкости. Расход циркулирующей жидкости для уменьшения концентрации азотной кислоты с 56% до 2% по материальному балансу для производства 80% раствора около 23 т/ч составит около 600 т/ч.

Скорость химической реакции нейтрализации зависит от концентрации растворенного аммиака и концентрации азотной кислоты в жидкости (формула 68). В условиях избытка азотной кислоты (формула 69) зависит от концентрации растворенного аммиака протекает практически мгновенно с выделением большого количества тепла. Тогда скорость процесса нейтрализации лимитируют тепло-массообменные процессы в жидкости и газе. Интенсификация процесса требует эффективного отвода тепла и отвода продукта реакции (NH_4NO_3) от границы раздела фаз в жидкость. Требуются аппараты, которые обеспечивают быстрое перемешивание жидкости, высокую степень турбулизации газа, и быстрое обновление активной поверхности контакта фаз. Зависимость коэффициента массоотдачи в газовой фазе, отнесенного к поверхности контакта фаз, для различных аппаратов от скорости газа (рисунок 44) показывает, что подобные требования наиболее полно удовлетворяют вихревые аппараты, которые обеспечивают (рисунок 45) максимум величины технико-экономического критерия Майкова:

$$M_a = \frac{\beta}{\sum(k + \varepsilon)} \quad (77)$$

где β – коэффициент массопередачи;

K – капитальные затраты;

ε – эксплуатационные затраты.

Величина критерия Майкова представляет собой отношение количества переданного вещества к сумме капитальных и эксплуатационных затрат.

По критерию Майкова вихревые аппараты в десятки раз эффективнее насадочных колонн, значительно эффективнее тарельчатых аппаратов с

барботажными устройствами и эффективнее скоростных распылительных аппаратов типа труба-Вентури.

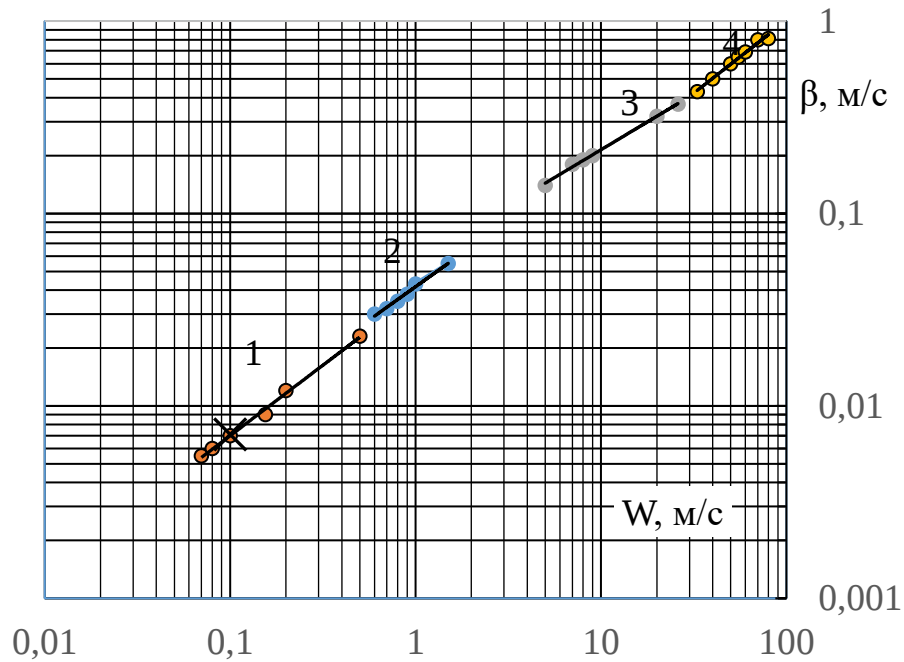


Рисунок 44 – Зависимость коэффициента массоотдачи в газовой фазе, отнесенного к поверхности контакта фаз, для различных аппаратов от скорости газа: 1 – Насадочная колонна; 2 – Барботажный аппарат; 3 – Вихревой аппарат; 4 – Труба Вентури; × – Экспериментальный барботажный аппарат.

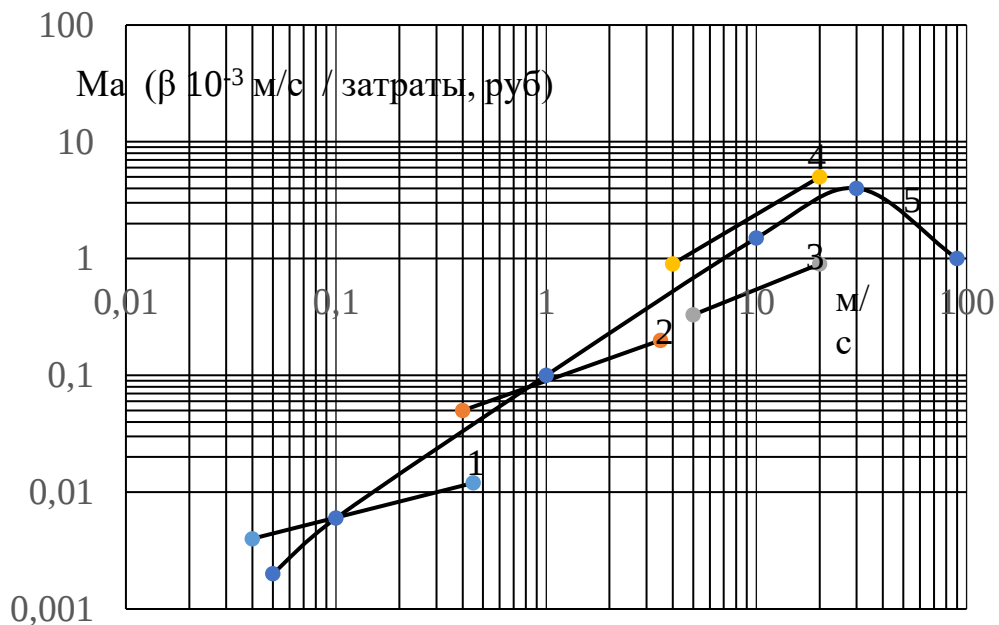


Рисунок 45 – Обобщающая зависимость эффективности работы различных массообменных аппаратов от скорости газа по технико-экономическому критерию В.П. Майкова (Ma): 1 – насадочная колонна; 2 – барботажный аппарат; 3 – вихревой аппарат с нисходящим способом контакта фаз; 4 – вихревой аппарат с восходящим способом контакта фаз; 5 – линия обобщающей зависимости эффективности различных аппаратов от скорости газа

Поэтому интенсификация процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком на основе применения аппарата с ВКУ с нисходящим способом подачи газа (см. рис 43) является наиболее [120] перспективным техническим решением. Следует отметить, что применение вихревого аппарата является перспективным не только для простой замены действующего аппарата ИТН, но и для создания высокопроизводительной технологии.

Схема модернизированной установки, разработанной для обеспечения высокой производительности и одновременно пониженного содержания вредных веществ на выходе, представлена на рисунке 46.

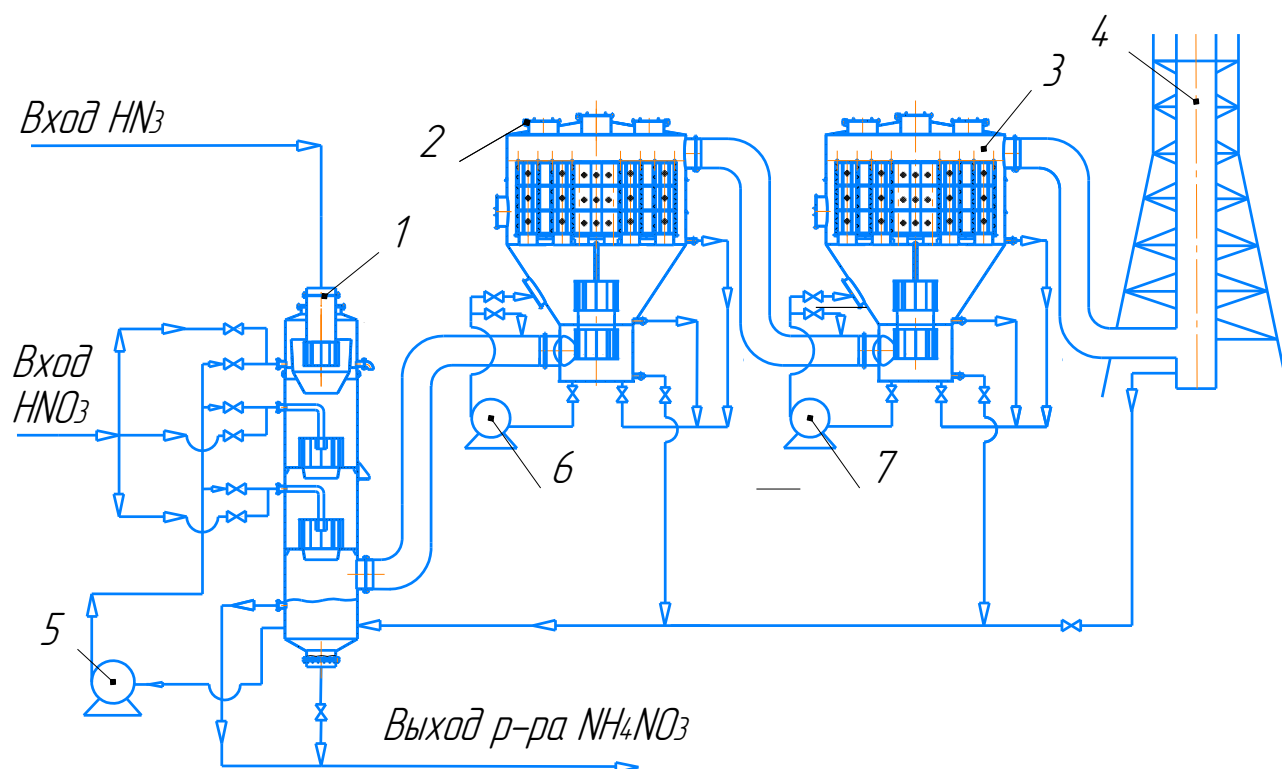


Рисунок 46 – Схема модернизированной малоотходной установки стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония
1 – Вихревой нейтрализатор с нисходящим способом взаимодействия фаз и циркуляцией жидкости; 2, 3 – Брызготуманоловушка с рукавными фильтрами;
4 – Труба выброса газов в атмосферу; 5, 6, 7 – Насос циркуляции жидкости.

Основные элементы установки: вихревой нейтрализатор с нисходящим способом взаимодействия фаз и циркуляцией жидкости(1); Туманоловушка (2, 3);

Труба выброса газов в атмосферу (4); Насос циркуляции жидкости (5, 6, 7); Смеситель жидкости (8).

Процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком начинается в аппарате-нейтрализаторе (1). Внутри цилиндрического корпуса аппарата установлены последовательно три ВКУ, работающие в режиме нисходящего способа контактирования фаз. Первое по ходу газа ВКУ – пленочное, выполнено из титана. Два нижних ВКУ – распылительные, выполнены из стали 12Х18Н10Т.

Описание работы установки.

Газы дистилляции ($80.8\% \text{ NH}_3$, + CO , + H_2 , н\б 2.5 %) и/или 100% аммиак подают в верхнюю часть вихревого аппарата-нейтрализатора (1) в стакан. 56% - ный раствор HNO_3 , в контур циркуляции насоса (5), затем в виде раствора нитрата аммония, содержащего 2-4% HNO_3 , в верхнюю часть аппарата (1), между корпусом и обечайкой первой ступени ВКУ. Пройдя через щели ВКУ газ приобретает вращательное движение и раскручивает падающий слой жидкости в обечайке.

Под действием центробежной реакции опоры на поверхность перевернутого усеченного конуса обечайки часть жидкости задерживается на поверхности обечайки. Слой жидкости отделяет металлическую поверхность обечайки от зоны реакции, уменьшает коррозию верхней части аппарата и в целом снижает коррозионную нагрузку на нижнюю часть аппарата, выполненную из нержавеющей стали. Далее газовый поток вместе с жидкостью поступает в нижнюю часть аппарата внутрь второго нижележащего ВКУ, где происходит эффективное взаимодействие реагентов. Затем в третье нижнее ВКУ, где происходит завершение процесса нейтрализации.

Далее газовый поток поступает в вихревую брызготуманоловушку (2, 3) с рукавными фильтрующими элементами. В брызготуманоловушку предусмотрен ввод кислого конденсата в контур циркуляции насоса (6, 7), для полной нейтрализации остатков аммиака в газе. Вторая ступень фильтрации предусмотрена для полного предотвращения вторичного брызгоуноса жидкости с первой ступени. Продукционный раствор нитрата аммония выводится с нижней части аппарата (1) на стадию донейтрализации и далее выпарки.

В установке применяется вихревая брызготуманоловушка (2, 3) и вихревой аппарат нейтрализации азотной кислоты аммиаком (1), который обеспечивает основное требование, которое должно выполняться при разработке массообменных аппаратов – непрерывное обновление поверхности межфазного контакта, создаваемая контактным устройством. При этом интенсивность обновления максимальна.

Принцип работы аппарата-брызготуманоловушки.

Газовый поток подают в нижнюю часть корпуса аппарата по касательной (рисунок 47). Центробежные силы прижимают крупные капли жидкости к цилиндрической обечайке корпуса аппарата, жидкость стекает на дно аппарата и через боковой патрубок отводится в емкость.

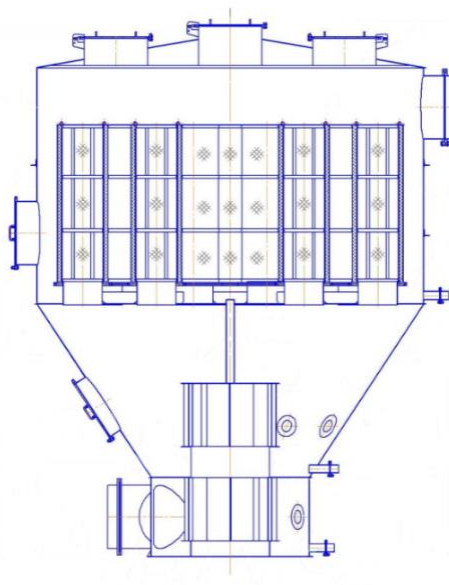


Рисунок 47 – Вихревая брызготуманоловушка с восходящим способом взаимодействия фаз и рукавными фильтрующими элементами

Мелкие частицы жидкости и аэрозоль увлекаются газовым потоком и поступают в верхнюю часть корпуса аппарата внутрь фильтрующих элементов.

При необходимости дополнительной до нейтрализации газа, жидкость с тарелки подают на циркуляцию через нижнее ВКУ. Верхняя часть корпуса аппарата включает 18 рукавных фильтров. Каждый в виде пористого стакана с глухим верхним основанием, установлен с помощью фланцевого соединения на патрубок, который приварен к тарелке.

Расчетная скорость фильтрации в пределах 0,15-0,2 м/с, предотвращает вторичный брызгоунос с наружной поверхности фильтра. Уловленная жидкость по наружной поверхности фильтра стекает вниз на тарелку и отводится с тарелки через боковой патрубок в нижнюю часть корпуса аппарата.

Над фильтрующими элементами расположен боковой патрубок выхода газа диаметром 800 мм. Диаметр брызготуманоловушки: верхняя часть 4200 мм, нижняя часть 2000 мм. Общая высота 6850 мм, вес 9,0 т. Брызготуманоловушка изготавливается из стали 12Х18Н10Т сварной конструкции. Пакет [109, 110] фильтрующих элементов включает два слоя стекловолокна с дренажным слоем фторинового волокна.

Принцип работы вихревого нейтрализатора.

Общий вид разработанного вихревого абсорбера – нейтрализатора представлен на рисунке 48.

Газовый поток через патрубок (диаметр 800 мм) подают в аппарат сверху в стакан снабженным ВКУ из 10 пластин с глухим нижним основанием. Раскрученный газовый поток из щелей ВКУ со скоростью 10-30 м/с, между стаканом и конусной обечайкой движется вниз.

Жидкость, через 4 патрубка подают в верхнюю часть аппарата между корпусом и конусной обечайкой аппарата на тарелку, предусмотрена подача жидкости на вторую и третью ступень нейтрализации. Жидкость равномерно перетекает через верхний край обечайки. Газовый поток интенсивно раскручивает пленку жидкости по внутренней поверхности обечайки.

После пленочного контакта с газом в корпусе обечайки жидкость в виде высокотурбулизированного кольцевого слоя толщиной 20-30 мм, через отверстие, расположенное внизу конусной обечайки падает вниз. Газовый поток, пронизывает через кольцевой слой жидкости как «под водопадом». Диспергированная жидкость падает вниз и ударяется о глухое верхнее основание нижележащего ВКУ.

Образуется очередная завеса для газового потока из поперечных струй и капель жидкости. Газовый поток увлекает жидкость внутрь второго ВКУ где снова интенсивно раскручивается. Струи капель жидкости от одной пластины летят до

другой пластины и мгновенно превращаются на каждой пластине в турбулизированную пленку жидкости. На каждой пластине пленка жидкости опять срывается с пластины и опять превращается в факел брызг жидкости. Если смотреть внутрь ВКУ сверху, то можно увидеть столько факелов диспергированной жидкости, сколько пластин имеет ВКУ.

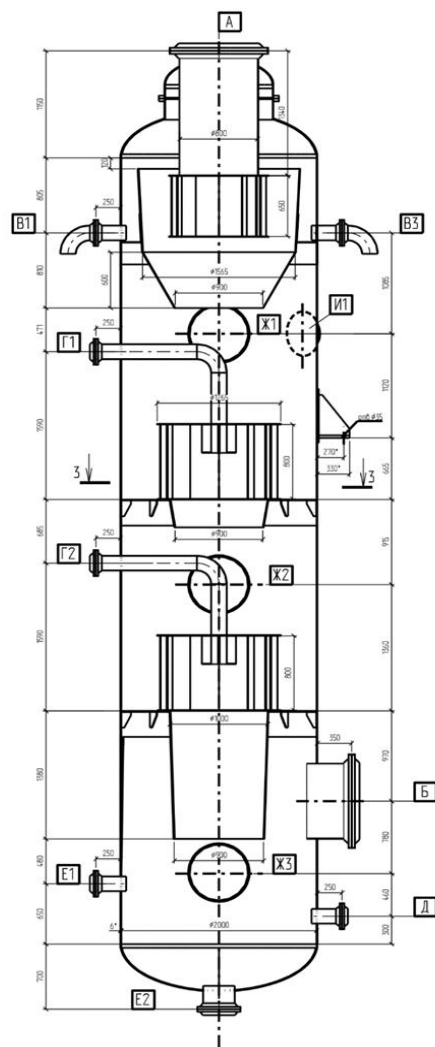


Рисунок 48 – Вихревой аппарат-нейтрализатор

Интенсивное перемешивание жидкости способствует равномерному протеканию процесса нейтрализации по всему объему внутри вихревого аппарата происходит быстрое многократное обновление активной поверхности контакта фаз. При этом обеспечивается интенсификация тепломассообмена процесса нейтрализации, исключается локальный перегрев жидкости и нежелательный процесс десорбции горячих паров HNO_3 . Надежность проведения процесса

нейтрализации в аппарате обеспечена последовательным прохождением газа через три ВКУ при интенсивной циркуляции жидкости, что практически полностью исключает вероятность проскока газа без интенсивного контакта с жидкостью.

Газовый поток выходит из аппарата под нижней тарелкой через боковой патрубок. Жидкость выходит из аппарата через патрубок вниз.

Подача жидкости в аппарат за счет мощной циркуляции, в зоне контакта фаз имеет кислый характер, 2-4% HNO_3 . В ходе процесса внутри корпуса аппарата кислота нейтрализуется и после вихревого аппарата жидкость может приобретать щелочной характер. Для кондиционирования газового потока предусмотрена двухступенчатая глубокая очистка газового потока от аэрозоля брызг и тумана токсичных веществ последовательно в двух брызготуманоловушках. Каждая брызготуманоловушка включает: нижнюю часть, содержащую ВКУ для улова брызг и уменьшения орошения фильтрующих элементов; и верхнюю часть содержащую фильтрующие элементы для улова частиц мелкого тумана.

Преимущества вихревого абсорбера перед аппаратом ИТН:

– В аппарат подают 2-4%-ную азотную кислоту, парциальное давление паров над которой практически равно нулю. В результате доля газофазной реакции аммиака и паров азотной кислоты минимальна. Соответственно туман нитрата аммония в зоне реакции практически не образуется, что облегчает газоотчистку.

– Наличие верхнего вихревого контактного устройства обеспечивает минимизацию брызгоуноса.

– Производительность вихревого разработанного аппарата-нейтрализатора при диаметре 2,0 м, высоте 11,0 м, по расходу газа составляет 15 тыс.м³/ч. Аппарат устойчиво работает в широком диапазоне изменения производительности от нуля до допустимой перспективной производительности 30 тыс.м³/ч.

Модернизированная установка обеспечивает степень нейтрализации по аммиаку более 99,99 % при суммарной концентрации вредных веществ в газе на выходе менее 10 мг/м³. Включает вихревой смеситель жидкости, вихревой абсорбер и две брызготуманоловушки. Аппараты снабжены теплоизоляцией.

Новизна разработанной модернизированной установки состоит: в прямоточном способе нейтрализации азотной кислоты аммиаком с нисходящим способом подачи газа в вихревой аппарат-нейтрализатор. Включающим очистку газового потока от брызг и от аэрозоля нитрата аммония восходящим способом подачи газа в вихревой аппарат в двух последовательно установленных аппаратах-брызготуманоловушках, снабженных фильтрующими элементами [118]. Модернизированная установка стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком и газами дистилляции разработана впервые, не имеет аналогов, как в отечественной практике, так и за рубежом. Схема привязки модернизированной установки в агрегат АС-72 производства нитрата аммония показана на рисунке 49.

Таблица 8 – Сравнительные технико-экономические показатели разработанной установки и действующих отечественных агрегатов производства нитрата аммония на стадии нейтрализации

Наименование показателя	Модернизированная технология	Отечественные установки	
	Вихревая технология	АС – 72	АС – 72М
Проектная мощность	1800	1360	1400
Форсированная нагрузка	2800 и более		До 1600
Концентрация HNO_3	59	58	59
Расходные коэффициенты на 1 т (34,8% азота)			
Аммиак, кг	213	214	214
Азотная кислота (100%), кг	787,5	788	788
Содержание в соковом паре, нитрат аммония, мг/м^3	10	1800	1800
Число аппаратов нейтрализации на указанную производительность	1	2	2

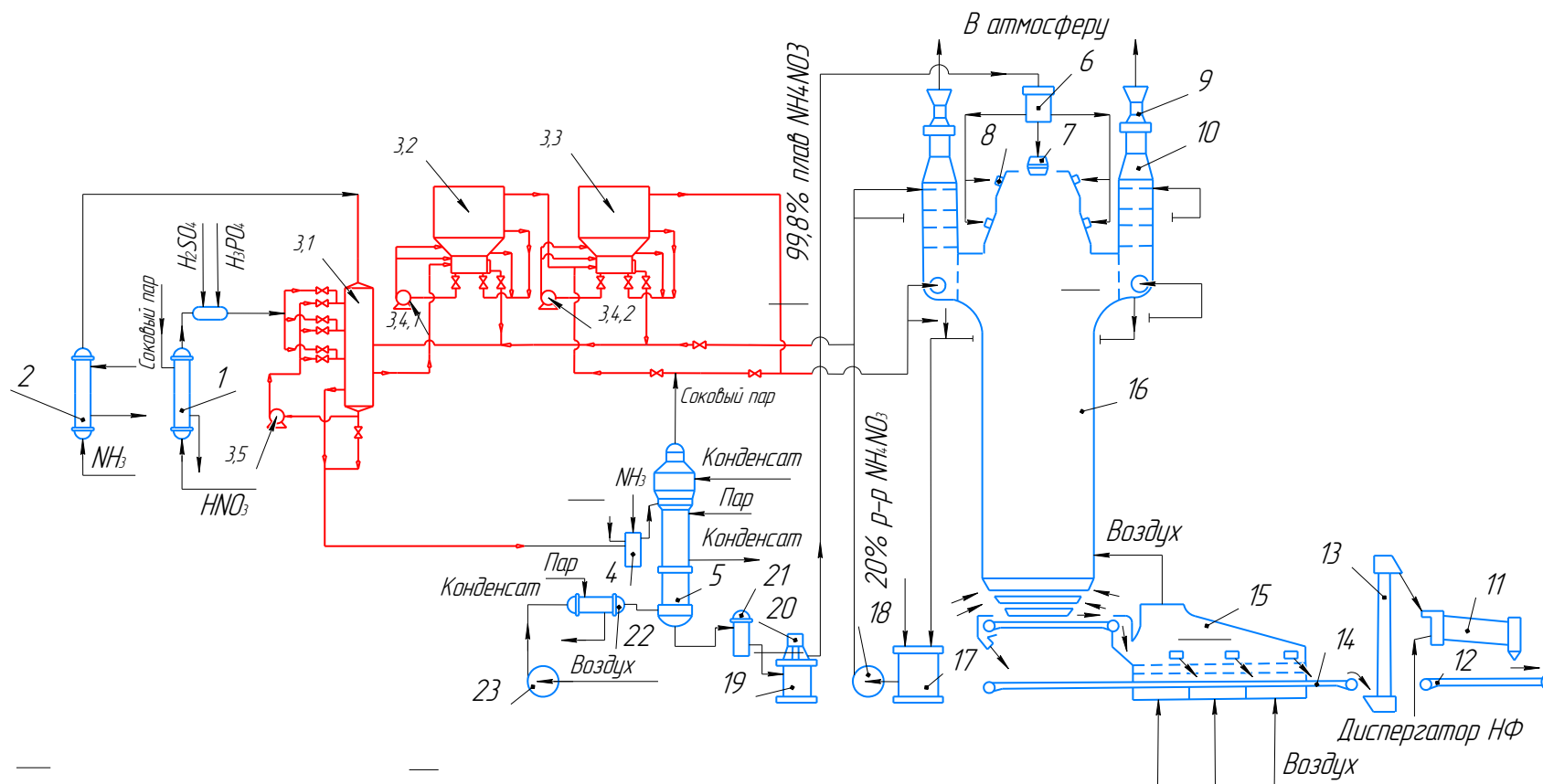


Рисунок 49 – Схема привязки модернизированной установки в агрегат АС-72 производства нитрата аммония

1 – Подогреватель HNO_3 ; 2 – Подогреватель NH_3 ; 3.1 – Вихревой нейтрализатор с нисходящим способом взаимодействия фаз и циркуляцией жидкости; 3.2, 3.3 – Туманоловушка; 3.4.1, 3.4.2, 3.5 – Насос циркуляции жидкости; 4 – Донеитрализатор; 5 – Аппарат выпарной; 6 – Бак напорный; 7, 8 – Грануляторы; 9, 23 – Вентилятор; 10 – Скруббер промывной; 11 – Барабан; 12, 14 – Транспортер; 13 – Элеватор; 15 – Аппарат кипящего слоя; 16 – Башня гранулирования; 17 – Сборник; 18, 20 – Насос; 19 – Бак плава АС; 21 – Фильтр для плава; 22 – Подогреватель воздуха.

4.3 Экологоэкономический анализ результатов работы.

К отходам производства нитрата аммония относятся:

- конденсат сокового пара стадии нейтрализации;
- конденсат пара со стадии концентрирования (выпаривания) растворов нитрата аммония;
- отходящий газовый поток после грануляционных башен.

В среднем на 1 т готового продукта выделяется около 500 кг сокового пара, при выпаривании около 300 кг. В смеси конденсатов содержание нитрата аммония до 3 г/л, а аммиака до 1 г/л а. [42, 119].

Очистку (конденсат сокового пара: NH_4NO_3 – не более 3 г/дм³, HNO_3 – не более 4 г/дм³) и паровоздушной смеси выпарного аппарата (NH_4NO_3 – не более 4 г/м³, а NH_3 – не более 3 г/м³) проводят в шести промывных скрубберах тарельчатого типа поз. 10, которые расположены в верхней части башни гранулирования. На каждую секцию скруббера установлен вентилятор, производительностью до 100000 м³/ч.

Перед выбросом в атмосферу выбрасываемые газы подвергается промывке слабым раствором NH_4NO_3 (не более 25 %) от примесей нитрата аммония в промывном скруббере на тарелках из просечно-вытяжного листа с отбойными элементами и очистке от капельной влаги в пакетах сетчатых брызгоулавливающих рукавов, установленных в верхней части скруббера. Эффективность промывных скрубберов достигает 90%, при этом массовая концентрация в выбрасываемом воздухе составляет: NH_4NO_3 не более 100 мг/м³, NH_3 – не более 50 мг/м³, что не всегда достигается.

При увеличении производительности стадии гранулирования и соответствующем увеличении скорости охлаждающего воздуха количество и размер уносимых частиц возрастает с 190 мкм при 1 м/с до 515 мкм при 3 м/с. При этом на одну тонну готового продукта по данным [52] выбрасывается в атмосферу не менее 2 кг аэрозоля нитрата аммония, что приводит не только к локальному загрязнению, но и ухудшает экологическую обстановку региона в целом. По

данным [121], максимальные значения выбросов NH_4NO_3 2,03 кг на тонну продукции, NH_3 – 0,72 кг/т. Промывные скрубберы обеспечивает очистку частиц 190 мкм при 1 м/с до 515 мкм при 3 м/с, очистку аэрозоля размером 1-10 мкм поступающего со стадии нейтрализации не обеспечивает.

На стадии нейтрализации концентрация азотной кислоты в зоне реакции, стабильность работы нейтрализаторов (ИТН и скрубберов-нейтрализаторов) их режим работы и брызгоунос определяет содержание нитрата аммония и азотной кислоты в конденсате сокового пара. Повышенные потери HNO_3 , NH_4NO_3 с соковым паром ИТН наблюдают, когда:

- а) нарушен режим в аппаратах;
- б) перегружены аппараты;
- в) нет выхода щелоков из аппарата ИТН или слива из сепараторов.

Высокие потери аммиака, HNO_3 , NH_4NO_3 в конденсате скрубберной установки возникают в результате:

- а) резких колебаний расхода газов дистилляции;
- б) неудовлетворительной работы системы регулирования процесса нейтрализации в скруббере-нейтрализаторе и перегрузке скруббера;
- в) Недостаточном орошении скруббера раствором NH_4NO_3 ;

Выбросы в газах на выходе в атмосферу скрубберной установки отделения нейтрализации ОАО «Куйбышев Азот» [119] приведены в таблице 10.

Отмеченное во введении прогнозируемое увеличение производственных мощностей как единичных агрегатов НА, так и по отрасли в целом приведет к соответствующему увеличению антропогенной нагрузки на окружающую среду. Внедрение разработанного способа, устройства и модернизированной вихревой установки на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком позволяет направлять пар со стадии упаривания во вторую ступень системы газоочистки стадии нейтрализации, позволит исключить вышеперечисленные недостатки существующих технических решений, сократить содержание вредных веществ в отходящем газовом потоке производства НА в два и более раз при одновременным четырехкратным увеличением производительности установки нейтрализации

[107]. Более точное дозирование посредством контура циркуляции позволяет подавать на вход в нейтрализатор АК с начальной концентрацией 2-4 г/л, сократить остаточную концентрацию АК в продукционном растворе от 1 г/л до 0,2 г/л и далее до значения pH 4,5-5,0.

Принятое для расчета значение содержания вредных веществ в соковом паре современного производства НА на стадии нейтрализации и значение величины выбросов, достигаемых в результате внедрения предлагаемых технических решений в виде модернизированной установки приведены в таблице 9

Таблица 9 – Содержание вредных веществ в соковом паре на стадии нейтрализации азотной кислот аммиаком современного производства нитрата аммония и модернизированной установки стадии нейтрализации

1. Нейтрализация неконцентрированной HNO_3 газообразным NH_3 в аппаратах ИТН, на современной промышленной установке.	В соковом паре: Массовая концентрация NH_4NO_3 – 1800 мг/м ³ Массовая концентрация NH_3 - отсутствие
2. Нейтрализация неконцентрированной HNO_3 газообразным NH_3 в аппаратах вихревого типа, на модернизированной лабораторной установке.	В соковом паре: Массовая концентрация NH_4NO_3 – 10 мг/ м ³ Массовая концентрация NH_3 – отсутствие

По результатам эколого-экономического анализа и выполненных исследований, по методике [122] проведен расчет размера предотвращенного вреда, причиненного атмосферному воздуху от сброса в атмосферу токсичных веществ, содержащихся в выходящем газовом потоке производства нитрата аммония. На основании выполненного расчета предотвращенный вред от уменьшения сброса в атмосферу токсичных веществ производства нитрата аммония мощностью 1360 т/сут, при $T_{\text{эф}} = 270$ дней/год, за счет внедрения одной вихревой малоотходной установки нейтрализации азотной кислоты аммиаком составит 2,42 млн. руб./год, и 12,11 млн. руб./год за счет сокращения потерь.

Таблица 10 – Выбросы в атмосферу ОАО «Куйбышев Азот» На 1 тн. НА в натуре в пересчете на 100% азота) [119]

Наименование показателя	Количество источников выброса	Периодичность выброса	Объем отходящих газов, м³/сек	Характеристика выброса				Примечание
				Температура, °С	Состав, мг/м³	Допустимое количество вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, кг/ч	ПДК в. атм. загрязняющих веществ, мг/м³	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Газы на выходе скрубберной установки поз.201, 250. Отделение нейтрализации. Высота выброса-70м. Диаметр выхлопной трубы – 500 мм	2	Постоянно	1,44	110	Аммиак 3000 Азотная кислота 15000 Нитрат аммония 1200	0,53 2,78 0,22	0.2 0.4 0.3	Состав газа: N ₂ – не менее 65% H ₂ O – 15-25% O ₂ – не менее 4,6% H ₂ – н/б 5,8% CO ₂ – н/б 1,7%
2. Постоянный вентиляционный сброс из отделения нейтрализации. Выброс осуществляется через основные вентиляторы корпуса.		Постоянно	12,86	20	Аммиак 6 Диоксид углерода 2	0,017 0,0016	0,2 0,2	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Научно обоснованы приемы эффективной нейтрализации азотной кислоты аммиаком с разработкой последовательности технологических операций. Установлено, что в условиях производства нитрата аммония на стадии нейтрализации растворов азотной кислоты аммиаком определяющую роль играет химическая реакция взаимодействия аммиака с парами азотной кислоты, эта реакция протекает менее чем за одну секунду с образованием паров нитрата аммония которые конденсируются в твердые частицы. Средний размер образующихся частиц зависит от концентрации паров нитрата аммония в газе при концентрации 300 мг/м^3 составляет $4,5 \text{ мкм}$, при концентрации 25 мг/м^3 составляет $1,5 \text{ мкм}$.

2. Установлено, что при уменьшении концентрации азотной кислоты в растворе до 4% и менее, основным процессом на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком является не химическая реакция взаимодействия аммиака с парами азотной кислоты, а процесс абсорбции аммиака. Значение равновесной упругости аммиака над поверхностью раствора зависит от температуры и не зависит от концентрации азотной кислоты в жидкости. При температуре 100°C , равновесная упругость аммиака над раствором азотной кислоты составляет $167 \text{ мм. ст. (22291 Па)}$.

3. Установлены эффективные технологические параметры лабораторной технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком: подача азотной кислоты в зону реакции проводится в виде циркулирующего раствора, концентрация азотной кислоты в циркулирующем растворе – не более 4% масс, кратность циркуляции – 14, число вихревых контактных устройств в вихревом нейтрализаторе – 3; для процесса очистки – число вихревых контактных устройств в брызготуманоловушке

– 2, скорость процесса фильтрации – 0,2 м/с, количество слоев фильтра – 3 (материал фильтра: стекловолокно, фторин, стекловолокно).

4. Разработана эффективная технология (представленная лабораторным вариантом) нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Основным преимуществом разработанной технологии является: сокращение потерь связанного аммиака и получение нитрата аммония с повышенным до 99,99% выходом, уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов от 5000 мм вод ст. до 960 мм вод ст., увеличение производительности технологии нейтрализации по газовой фазе в 2-4 раз.

5. Разработан модернизированный способ получения нитрата аммония и устройство для его осуществления, на которые получен патент Российской Федерации, № 2619700, МПК C01C 1\18. Разработанный способ и устройство может быть рекомендован к внедрению на предприятиях химической промышленности.

Применение выявленных закономерностей, разработанных способов и технологических приемов позволит провести апробацию и внедрение предлагаемого способа нейтрализации азотной кислоты аммиаком в промышленную технологию производства нитрата аммония. Внедрение разработанной установки позволит эффективно использовать не только 100% синтетический аммиак, но и аммиак содержащие газы низкого давления, значительно сократить выбросы в атмосферу токсичных веществ в виде аммиака, паров азотной кислоты и тумана нитрата аммония, повысить экологические и технико-экономические показатели стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года. (Утверждена приказом Минпромторга России и Минэнерго России от 8 апреля 2014 г. № 651/172) URL: <https://legalacts.ru/doc/prikaz-minpromtorga-rossii-n-651-minenergo-rossii/> (дата обращения 08.08.2020)
2. Турчин Ф. М. Азотное питание растений и применение азотных удобрений. – М.: Колос, 1972. – 336 с.
3. ГОСТ 2–2013. Селитра аммиачная. – Взамен ГОСТ 2–85; введ. 2014–07–01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 22 с.
4. Указ Президента РФ от 21 января 2020 г. № 20 «Об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации». URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/45106> (дата обращения 08.08.2021)
5. Бабкин В. В. Новая стратегия: Химия 2030. Высокие переделы сырья. Кластеризация. Химизация индустрии РФ / В. В. Бабкин, Д. Д. Успенский. – М.: Издательство «Лица», 2015. – 222 с.
6. Таран Ю. А. Основные азотосодержащие минеральные удобрения и технические решения для улучшения их качества / Ю. А. Таран, Р. Н. Иванов, А. Л. Таран, А. В. Таран // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, № 3. – С. 49-54.
7. Клевке В. А. Технология азотных удобрений / В. А. Клевке, Н. Н. Поляков, Л. З. Арсеньева. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956. – 288 с.

8. Позин М. Е. Новые методы получения минеральных удобрений / М. Е. Позин, Б. А. Копылев – М: Гос. науч.–техн. изд–во хим. литературы, 1962. – 235 с.
9. Кононов А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
10. Фотинич И. Д. Производство азотных удобрений / И. Д. Фотинич. – М.: Госхимиздат, 1956. – 248 с.
11. Амелин А. Г. Общая химическая технология / Под редакцией проф. А. Г. Амелина. – М.: Химия, 1977. – 400 с.
12. Технический справочник по азотной кислоте. Т. 1 / М. А. Миниович [и др.]. – М.: Сектор научно-технической информации ГИАП, 1961, – 384 с.
13. Общая химическая технология. Часть 2. Важнейшие химические производства / И. П. Мухленов [и др.]. – М.: Высшая школа, 1977. – 288 с.
14. Чернышев А. К. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / А. К. Чернышев, Б. В. Левин, А. В. Туголуков. – М.: Химия, 2009. – 544 с.
15. Справочник химика: в 3 частях. / Под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1965. Т 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – 1965. – 1008 с
16. Викторов М. М. Графические расчёты в технологии минеральных веществ – М.: Химия, 1954. – 508 с.
17. Соколов В. Н. Газожидкостные реакторы / В. Н. Соколов, И. В. Доманский. – Л.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
18. Данквертс П. В. Газожидкостные реакции. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
19. Кафаров В. В. Основы массопередачи. Системы газ – жидкость, пар – жидкость, жидкость – жидкость. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
20. Астарита Д. Массопередача с химической реакцией. М., Химия, 1971. – 223 с.
21. Вейлас С. Химическая кинетика и расчет промышленных реакторов. М., Химия, 1967. – 414 с.

22. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин Учебник для вузов – 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепечатано с изд. 1973 г. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 753 с.,
23. Шевченко Т. М. Химическая технология неорганических веществ. Основные производства. Учебное пособие. / Т. М. Шевченко, А. В. Тихомирова. – Кемерово, КузГТУ, 2012. – 196 с.
24. Франк-Каменецкий Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 408 с.
25. Технология аммиачной селитры / М. Е. Иванов [и др.]. – М: Химия, 1978. – 312 с.
26. Мельник Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. – М.: Химия, 1975. – 544 с.
27. Таблицы физических величин. Справ. / Под ред. акад. И. К. Кикоина – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
28. Справочник азотчика / Н. М. Жаворонков [и др.]. 2-е изд. Перераб. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
29. Позин М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ. Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1977. – 496 с.
30. Атрощенко В. И. Технология азотной кислоты / В. И. Атрощенко С. И. Каргин – М., Л.: Государственное научно-техническое издательство, 1949. - 378 с.
31. Общая химическая технология Том 1. Под ред. академика С. И. Вольфовича. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1953. – 632 с.
32. Сахаров И. Ю. Экспериментальное исследование процесса испарения воды из растворов аммиачной селитры / И. Ю. Сахаров, Ю. Н. Сахаров, И. А. Махоткин, А. Ф. Махоткин // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 22. – С. 41-42.

33. Ковалев В. Н. Математическая модель термического разложения нитрата аммония / В. Н. Ковалев, И. Ф. Ли, М. В. Таук // Химическая промышленность. – 1998. – № 6. – С. 57-62.

34. Ковалев В. Н. Исследование эндотермического разложения нитрата аммония методом дифференциальной сканирующей калориметрии / В. Н. Ковалев, О. Н. Еронько, А. Н. Головчак // Известия Санкт – Петербургского государственного технологического института (Технологического университета). – 2015. – № 32. – С. 11-16.

35. Дубовицкий А. М. Производство аммиачной селитры / А. М. Дубовицкий, А. А. Кудрявцев. – Л.: ГОНТИ НКТП, 1938. – 240 с.

36. Технология аммиачной селитры / Под ред. В. М. Олевского. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

37. Robertson P. I. The thermal decomposition of PETN, NG, EDADN and ammonium nitrate // J. Phys. Chem. Ind. 1948. V. 67. P. 221-224.

38. Rosser W. A., Inami S. H., Wise H. The kinetics of decomposition of liquid ammonium nitrate // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. N 9. P. 1753-1757.

39. Кинетика тепловыделения при термическом распаде технической аммиачной селитры / А. И. Рубцов [и др.]. // Журн. прикл. химии. – 1984. Т. 57. № 9. – С. 1926-1929.

40. Рубцов А. И. Скорость термического разложения твердого нитрата аммония в присутствии влаги и избыточной азотной кислоты / А. И. Рубцов, Н. Г. Казаков, Л. П. Андриенко // Журн. прикладной химии. – 1987. – Т. 60, № 1. – С. 3-6.

41. Рубцов А. И. Экспериментальное исследование термического разложения закисленной аммиачной селитры / А. И. Рубцов, Н. Г. Казаков, Н. Г. Вайс // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 1. – С. 131–132.

42. Миниович В. А. Производство аммиачной селитры. – М.: Химия, 1974. – 240 с.

43. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 2. Контроль производства нитрата аммония. Сборник / Государственный

научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности. – М.: Гос. науч.–техн. Изд-во хим. литературы, 1956. – 89 с.

44. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1. Учебное пособие / Т. Г. Ахметов [и др.]. – М.: Высш. Шк., 2002. – 688 с.

45. Mass balance calculations of processes of ammonia saltpeter thermal decomposition and nitric acid absorption of ammonia / U. Besterekov, A. D. Kydyralieva, I. A. Petropavlovskiy [et al.] // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2019. – No. 4(96). – P. 92-97.

46. Сахаров И. Ю. Физико-химические и взрывчатые свойства аммиачной селитры: учебное пособие / И. Ю. Сахаров, И. А. Махоткин, Ю. Н. Сахаров [и др.]. М-во образ. и науки России, Казанский национальный исследовательский технологический университет. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. - 180 с.

47. Кутепов А. М. Общая химическая технология: Учебник для вузов. / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 528 с.

48. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот. Часть 2. – Л.: Химия, 1974. – 768 с.

49. Сахаров И. Ю. Технология производства аммиачной селитры: учебное пособие / И. Ю. Сахаров, Ю. Н. Сахаров; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. – 86 с.

50. Технология аммиачной селитры / В. М. Олевский [и др.]. – М.: Химия, 1978. – 313 с.

51. Технология связанного азота / В. И. Атрощенко [и др.]. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с.

52. Аммиачная селитра [Электронный ресурс]. URL: <https://www.giap.ru/Uslugi-i-produkty/Tehnologii/Ammiachnaya-selitra/> (дата обращения 03.09.2021)

53. Василенко, В. И. Химико-технологические основы производства аммиачной селитры / В. И. Василенко, М. А. Ульянова, В. П. Зволинский // Наука и образование сегодня. – 2016. – № 6(7). – С. 13-18.

54. ООО «СПЕЦХИММАШ» [Электронный ресурс]. URL: <https://shm.su/news/apparat-itnn/> (дата обращения 08.08.2021)

55. Голубятников В. А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / В. А. Голубятников, В. В. Шувалов. – СПб. : Химия, 1985. – 352 с.

56. Мазурок Г. В. Определение технологических параметров процесса гранулирования нитрата аммония высокой плотности / Г. В. Мазурок, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 4 (253). – С. 49-50.

57. Давитьян, А. Э. Грануляционная башня в производстве нитрата аммония / А. Э. Давитьян, И. В. Пинигин, В. Ю. Непряхин // Инновационные научные исследования в современном мире : Сборник научных статей по материалам IX Международной научно-практической конференции, Уфа, 22 ноября 2022 года. Том Часть 1. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр «Вестник науки», 2022. – С. 23-25.

58. Зиганшин Н. Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки. Пособие по проектированию / Н. Г. Зиганшин, А. А. Колесник, В. Н. Посохин. – М.: Экопресс-ЗМ, 1998. – 505 с.

59. Чульникова Н. С. Анализ обеспечения безопасности при производстве аммиачной селитры / Н. С. Чульникова, Л. В. Лукиенко Технологическое образование: достижения, инновации, перспективы. Материалы XX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Издательство: Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого (Тула)Тула, 2023 – С. 194-195

60. Ахмедшина В. А. Физико-химические методы исследования полиморфных превращений и морфологических особенностей различных марок промышленной аммиачной селитры / В. А. Ахмедшина, Т. Л. Диденко. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 40 с.

61. Почиталкина И. А. Влияние неорганических добавок на свойства аммиачной селитры / И. А. Почиталкина, И. А. Петропавловский, К. П. Усмонов, Д. Ф. Кондаков // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 3. – С. 4-7.

62. Соколовский А. А. Краткий справочник по минеральным удобрениям / А. А. Соколовский, Т. П. Унанянц. – М.: Химия, 1977. – 376 с.

63. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. 1, изд. 4–е. / М. Е. Позин [и др.]. – М.: Химия, 1974. – 768 с.

64. Авторское свидетельство № 947046 А1 СССР, МПК С01С 1/18. Способ получения аммиачной селитры под давлением / В. В. Михайлов, И. В. Ильгисонис, В. А. Калашников [и др.] ; заявитель Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт по комплектным технологическим линиям «ВНИИКОМПЛЕКТ» : № 2835157 : заявл. 26.10.1979; опубл. 30.07.1982.

65. Авторское свидетельство № 614026 А1 СССР, МПК С01С 1/18. Способ получения аммиачной селитры / Я. И. Дубинский, С. Н. Ганз, М. Л. Ферд [и др.] ; заявитель ПРЕДПРИЯТИЕ П/Я Р-6603: № 2320588 : заявл. 16.01.1976; опубл. 05.07.1978.

66. Авторское свидетельство № 186979 А1 СССР, МПК В01J 19/00. Аппарат для получения аммиачной селитры / Б. Л. Бухановский, И. М. Каганский; заявитель Северодонецкий филиал Государственного института азотной промышленности: № 1018432/23-26 : заявл. 15.07.1965; опубл. 11.10.1966.

67. Авторское свидетельство № 20649 А1 СССР, МПК С01С 1/18. Устройство для получения аммиачной селитры/ Е. Э. Лидер, И. Е. Коробчанский – № 35845: заявл. 22.11.1928; опубл. 31.05.1931.

68. Коррозия и защита химической аппаратуры, т. 8. Азотная промышленность. Под ред. А. М. Сухотина и В. М. Беренблит. Изд-во «Химия». 1972, – 320 с.

69. Авторское свидетельство № 525462 А1 СССР, МПК С05С 1/00. Аппарат для получения аммиачной селитры / Я. И. Дубинский, М. Л. Ферд, В. Л. Перов [и

др.] ; заявитель ПРЕДПРИЯТИЕ П/Я Р-6603 № 1950325 – заявл. 18.07.1973; опубл. 25.08.1976.

70. Пат. 2086506 РФ, МПК C01C 1/18, C01B 21/48. Способ получения аммиачной селитры под давлением / А. А. Рябчиков, Н. П. Перепадья, В. М. Зарубин, Н. Б. Губа ; заявитель Малое коллективное предприятие «Стикис» – № 95111911/25 : заявл. 11.07.1995; опубл. 10.08.1997.

71. ФИПС. ФГБУ. «Федеральный институт промышленной собственности» [Электронный ресурс]: сайт Роспатента. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>.

72. Пат. 2451637 РФ, МПК5 C01C1/18. Агрегат для получения нитрата аммония / С. Н. Кузнецов, С. В. Ардамаков, А. В. Будяк; заявитель и патентообладатель ОАО «Куйбышев Азот». – № 2010150034/05; заявл. 06.12.2010; опубл. 27.05.2012.

73. Пат. 2013372 РФ, МПК5 C01C1/18. Способ получения концентрированного раствора нитрата аммония / Ив Котонеа, Александр Виллард; заявитель и патентообладатель Сосьете Шимик де Шарбоннаж С. А. – № 87 4202176; заявл. 03.03.1987; опубл. 30.05.1994.

74. Пат. 2146653 РФ, МПК5 C01C1/18. Трубчатый реактор для проведения экзотермических реакций и способ получения нитрата аммония в нем / Н. А. Янковский, Н. П. Перепадья, А. В. Туголуков; заявитель и патентообладатель Горловское ОАО «Концерн Стирол». – № 99108976/12; заявл. 07.05.1999; опубл. 20.03.2000.

75. Пат. 2086506 РФ, МПК5 C01C1/18. Способ получения аммиачной селитры под давлением / А. А. Рябчиков, Н. П. Перепадья, заявитель и патентообладатель Малое коллективное предприятие «Стикис». – № 95 95111911; заявл. 11.07.1995; опубл. 10.08.1997.

76. Пат. 2049725 РФ, МПК7 C01C1/18. Способ получения нитрата аммония / М. Л. Ферд, М. Е. Иванов, Ю. А. Марик, М. К. Рустамбеков; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза. – № 90 4872061; заявл. 05.10.1990; опубл. 10.12.1995.

77. Барулин А. Е. Подходы к увеличению мощности агрегатов производства аммиачной селитры [Электронный ресурс]: Журнал Химическая техника. URL: <https://chemtech.ru/podhody-k-uvelicheniju-moshhnosti-agregatov-proizvodstva-ammiachnoj-selitry/> (дата обращения: 01.11.2023).

78. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. – М.: Химия, 1995. – 400 с.

79. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. – М.: Химия, 1995. – 368 с.

80. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Выпуск 2. Контроль производства нитрата аммония / ред. Д. Н. Васкевич. – М.: Госхимиздат, 1956. – 90 с.

81. Грошева Л. П. Химическая технология неорганических веществ. – Великий Новгород: Новг. гос. ун–т, 2010. – 60 с.

82. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. / М. Е. Позин [и др.]. – Л.: Химия, 1980. – 368 с.

83. ГОСТ 4919.1-77 (СТ СЭВ 809-77) «Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов». – Взамен ГОСТ 4919-68 в части разд. 1; введ. 1977–02–28. – М.: Стандартинформ, 2006. – 23 с.

84. Патент РФ, № 2659462, МПК G 01 N 7/04. Устройство для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость. \ Сахаров Ю. Н., Махоткин А. Ф., Сахаров И. Ю., Махоткин И. А.; заявл. 26.06.2017; опубл. 02.07.2018.

85. Экспериментальное исследование эффективности улова тумана аммиачной селитры волокнистыми фильтрами / И. А. Махоткин, И. Ю. Сахаров, А. Ф. Махоткин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 14. – С. 71-73.

86. Сахаров И. Ю. Экспериментальное исследование термического разложения аммиачной селитры в растворе / И. Ю. Сахаров, И. А. Махоткин, А. Ф. Махоткин, Ю. Н. Сахаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 20. – С. 135-136.

87. Петров В. И. Исследование аэрогидродинамики вихревых контактных устройств для аппаратов очистки газов / В. И. Петров, А. Ф. Махоткин. // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – т. 9, № 4. – С. 69-74.

88. Сахаров И. Ю. Исследование процесса нейтрализации растворов азотной кислоты аммиаком на модели аппарата периодического действия. / И. Ю. Сахаров, А. Ф. Махоткин, Ю. Н. Сахаров [и др.]. // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.58. №6. – С.110-113.

89. Сахаров И. Ю. Исследование гидравлического сопротивления вихревых аппаратов для повышения производительности стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства аммиачной селитры / Д.В. Андреева, И. Ю. Сахаров, И. А. Махоткин, А. О. Трусов [и др.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2023. – т. 26, № 11 . – С. 63-67.

90. Рамм В. М. Абсорбция газов. Изд. 2-е / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.

91. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – Л.: Химия, 1987. – 291 с.

92. Закономерности кинетики абсорбции аммиака азотной кислотой в условиях производства аммиачной селитры / И. Ю. Сахаров [и др.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – т. 16, № 14. – С. 74-75.

93. Царева О. В. Эффективность уплотненных стекловолоконных фильтров / О. В. Царева, Р. А. Халитов, Е. А. Махоткина // Вестник Казанского технологического университета –2010. – № 10. – С. 293-299.

94. Царева О. В. Интенсификация очистки газов от тумана серной кислоты волокнистыми фильтрами: Дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08 – Казань, 2011. – 162 с.

95. Махоткин А. Ф. Теоретические основы очистки газовых выбросов производства нитратов целлюлозы – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. университета, 2003. – 268 с.

96. Ужов В. Н. Очистка промышленных газов фильтрами / В. Н. Ужов, Б. И. Мягков. – М.: Химия, 1970. – 320 с.

97. Исследование процесса абсорбции аммиака водой в аппарате барботажного типа: Метод. указ. / Сост. В.В. Филиппов. – Самара, Самар. гос. техн. ун-т, 2014, – 34 с.

98. Амелин, А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. - 3-е изд., доп. и перераб. – Москва : Химия, 1972. – 304 с.

99. Sakharov I. U. Determination the phase contact surface size of nitric acid with ammonia neutralization process for the ammonium nitrate production / Sakharov I. U., Makhotkin A. F., Sakharov U. N., and Makhotkin I. A. // Conference on Innovative Technologies for Environmental Protection in the Modern World, TEPMW 2021, Kazan, 18 March 2021 - null, 170870. (IOP Conference Series: Earth and Environmental Science Открытый доступ Том 815, Выпуск 121 July 2021 Номер статьи 0120152021) (Scopus, WOS).

100. Щетинин В. С. Абсорбция, экстрагирование. Расчет, примеры, задачи : учеб. Пособие. – Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2013. – 87 с.

101. А. Х. Воробьев Диффузионные задачи в химической кинетике. Учебное пособие – М., Изд-во Моск. Ун-та. 2003. – 98 с.

102. Петров В. И. Разработка и исследование вихревых контактных устройств с активным теплообменом в зоне контакта фаз / В. И. Петров, И. А. Махоткин, А. С. Балыбердин // Вестник казанского технологического университета. – Казань: 2006. – № 5 – С.52-56.

103. Махоткин А. Ф. Интенсификация абсорбции нитрозных газов процесса денитрации отработанных кислот в условиях производства нитратов целлюлозы / А. Ф. Махоткин, Р. А. Халитов, В. И. Петров [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 23. – С. 46-49.

104. Гольдштик М. А. Парадоксы вязких течений: Лекция на IV всесоюз. шк. молодых ученых и специалистов "Современ. пробл. теплофизики", Новосибирск, март 1986 г. / М. А. Гольдштик. - Новосибирск: ИТФ, 1986. - 36с.; (Препринт. АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т теплофизики; 143-86).

105. Лойцянский Л. Г. Распространение закрученной струи в безграничное пространство, заполненное той же жидкостью // ПММ. 1953. Т.17 Вып. 1. – С. 3-16

106. Останин Л. М. Разработка и расчет вихревых контактных устройств с повышенной удерживающей способностью: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.07 – Казань., 1987. – 254 с.

107. Патент РФ, № 2619700, МПК C01C 1\18. Способ получения аммиачной селитры и устройство для его осуществления \ Сахаров И. Ю., Махоткин И. А., Сахаров Ю. Н., Махоткин А. Ф.; заявл. 05.04.2016; опубл. 17.05.2017

108. Войнов Н. А. Вихревое контактное устройство для очистки газовых выбросов/ Н. А. Войнов, О. П. Жукова, Н. Ю. Кожухова, А. В. Богаткова // Химия растительного сырья. 2018. №2. – С. 217-223.

109. Махоткин И. А. Разработка вихревой технологии абсорбции аммиака азотной кислотой для производства аммиачной селитры / И. А. Махоткин, И. Ю. Сахаров, А. Ф. Махоткин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 14. – С. 76-82.

110. Общая химическая технология. Том 1. Теоретические основы химической технологии / И. П. Мухленов [и др.]. – М. «Высшая школа» 1984. – 256 с.

111. Антрощенко В. И. Технология азотной кислоты. / В. И. Антрощенко, С. И. Каргин Изд 3-е переработанное и дополненное Изд-во «Химия», М., 1970г. – 496 с.

112. Грин Х. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы / Х. Грин, В. Лейн. – Л.: Химия, 1972. – 428 с.

113. Извекова А. В. Механизм и кинетика абсорбции аммиака / А. В. Извекова, И. А. Махоткин, Ю. В. Ковырзин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №6. – С. 94-99.

114. Извекова А. В. Механизм и кинетика десорбции аммиака / А. В. Извекова, И. А. Махоткин, Ю. В. Ковырзин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – №6. – С. 74-79.

115. Борисов Г. С. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / Г. С. Борисов, В. П. Брыков, Ю. И. Дытнерский и др. Под ред. Ю. И. Дытнерского, 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Химия, 1991. – 496 с.

116. Сахаров И. Ю. Научные основы способа интенсификации процесса абсорбции газов в вихревых аппаратах с одновременным решением экологических проблем производства аммиачной селитры и других производств / И. Ю. Сахаров, А. Ф. Махоткин, Ю. Н. Сахаров [и др.] // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов, Казань, 18–19 марта 2021 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2021. – С. 1986-1992.

117. Основы проектирования химических производств: Учебник для вузов / Под ред. А. И. Михайличенко. – М.: ИКЦ «Академкнига» 2006. – 158 с.

118. Исходные данные для проектирования установки абсорбции аммиака производства нитрата аммония: Договор № 6–ПЭ–2011 / ООО «Промышленная экология». – Казань, 2012. – 52 с.

119. Постоянный технологический регламент №-3 производства селитры аммиачной и КАС цеха № 3. Том 1. 2017 – ОАО «ТольяттиАзот». – 204 с.

120. Старкова А. В. Модернизированная технология получения аммонизированного рассола в производстве кальцинированной соды: дис. ... канд. тех. наук: 2.6.7. – Казань, 2024. – 254 с.

121. Шперук, Л. М. Анализ бизнес-процесса производства аммиачной селитры на примере ПАО «МХК «Еврохим» / Л. М. Шперук, В. К. Касьянов, Ю. М. Аверина // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32, № 14(210). – С. 22-25.

122. Методика исчисления размера вреда, причиненного атмосферному воздуху как компоненту природной среды (утв. приказом Минприроды России от 28 января 2021 г. N 59) URL: <https://docs.cntd.ru/document/573536168> (дата обращения 08.09.2022)

ПРИЛОЖЕНИЕ А





РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU (11) 2 619 700 (13) C1

(51) МПК
C01C 1/18 (2006.01)

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21)(22) Заявка: 2016113051, 05.04.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.04.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.04.2016

(45) Опубликовано: 17.05.2017 Бюл. № 14

Адрес для переписки:

420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68,
ФГБОУ ВО "Казанский национальный
исследовательский технологический
университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ"), отдел
патентно-изобретательской деятельности

(72) Автор(ы):

Сахаров Илья Юрьевич (RU),
Махоткин Игорь Алексеевич (RU),
Сахаров Юрий Николаевич (RU),
Махоткин Алексей Феофилактович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Казанский национальный
исследовательский технический университет"
(ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2541637 C1, 27.05.2012, SU
1699586 A1, 23.12.1991, US 6117406 A1,
12.09.2000, CN 103771454 A1, 07.05.2014.

(54) Способ получения аммиачной селитры и устройство для его осуществления

(57) Формула изобретения

1. Способ получения аммиачной селитры, включающий нейтрализацию азотной кислоты газообразным аммиаком, отличающийся тем, что азотную кислоту и аммиак подают в верхнюю часть корпуса устройства, при этом газообразный аммиак подают через патрубок в стакан, а азотную кислоту подают посредством контура циркуляции на тарелку.

2. Устройство для получения аммиачной селитры по п.1, содержащее корпус с патрубком вывода газового потока с размещенным внутри корпуса стаканом, контур циркуляции, включающий всасывающий трубопровод, насос и нагнетательный трубопровод, который содержит патрубок вывода раствора аммиачной селитры, расположенный после насоса до смесителя азотной кислоты, и смеситель азотной кислоты с патрубком для подачи азотной кислоты, отличающийся тем, что корпус устройства выполнен цилиндрической формы, в верхней части корпуса расположена тарелка, по центру которой установлена обечайка, внутри обечайки размещен стакан, боковая поверхность которого выполнена из пластин с образованием тангенциальных щелей, корпус сверху имеет патрубок подачи газообразного аммиака в стакан, при этом нагнетательный трубопровод соединен с корпусом сбоку над тарелкой, патрубок вывода газового потока расположен в боковой части корпуса под тарелкой, а всасывающий трубопровод соединен с низом корпуса.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2659462

Устройство для определения объема газа, участвующего в
массообменном процессе в системе газ-жидкость

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Казанский национальный исследовательский
технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ")
(RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2017122505

Приоритет изобретения 26 июня 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 июля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 26 июня 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Налиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11)

2 659 462⁽¹³⁾ C1(51) МПК
G01N 7/04 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 7/04 (2018.01)

(21)(22) Заявка: 2017122505, 26.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.06.2017Дата регистрации:
02.07.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.06.2017

(45) Опубликовано: 02.07.2018 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВО
"КНИТУ", отдел патентно-изобретательской
деятельности

(72) Автор(ы):

Сахаров Юрий Николаевич (RU),
Махоткин Алексей Феофилактович (RU),
Сахаров Илья Юрьевич (RU),
Махоткин Игорь Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(ы):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Казанский национальный
исследовательский технологический
университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 289337 A1, 08.12.1970. UA 84639
C2, 10.11.2008. CN 202433276 U, 12.09.2012. EP
866328 A1, 23.09.1998.

(54) Устройство для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость

(57) Реферат:

Устройство для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ - жидкость. Изобретение относится к устройству для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость для вычисления скорости массообменного процесса, на основе которого вычисляют коэффициент массопередачи, используемого при разработке новых и модернизации известных промышленных массообменных аппаратов. Устройство для определения объема газа, участвующего в

массообменном процессе в системе газ-жидкость, включает емкость для исследуемого газа и емкость для исследуемой жидкости, которые выполнены в виде цилиндров с мерной шкалой. Емкость для газа и емкость для жидкости снабжены подвижным поршнем. Емкость для жидкости подсоединена к емкости для газа с низу. Технический результат - упрощение устройства, позволяющее определять объем газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ - жидкость. 1 ил., 1 табл.

RU 2 659 462 C1

RU 2 659 462 C1

ПРИЛОЖЕНИЕ В

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе

ФГБОУ ВО КНИТУ

Султанов Ф.Ш.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

В учебный процесс кафедры «Оборудования химических заводов»

Федерального государственного бюджетного учреждения

Высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе председателя зав. кафедрой «Оборудования химических заводов» Халитова Р.А., профессора, д.т.н. и членов: профессора, д.т.н. Петрова В.И., доцента, к.т.н. Шарафисламова Ф.Ш. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Сахарова Ильи Юрьевича «Модернизация стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, внедрены в учебный процесс кафедры «Оборудования химических заводов» на основании решения кафедры (протокол заседания кафедры №1 от 28 августа 2024 г.).

Результаты диссертационной работы включены в курс лекций, лабораторных и практических занятий по дисциплинам: «Производство неорганических веществ», «Технология химических производств» для подготовки бакалавров по направлению 15.03.02 «Технологические машины и оборудование»; по дисциплине «Организация научно-исследовательской работы и планирование эксперимента» для подготовки специалистов по специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий».

Для обеспечения учебного процесса опубликованы два учебных пособия:

И.Ю. Сахаров, И.А. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, А.Ф. Махоткин Физико-химические и взрывчатые свойства аммиачной селитры: учебное пособие / И.Ю. Сахаров [и др.] М-во образ. и науки России, Казанский национальный исследовательский технологический университет. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 180 с.

И.Ю. Сахаров, Ю.Н. Сахаров. Технология производства аммиачной селитры: учебное пособие / И.Ю. Сахаров, Ю.Н. Сахаров; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. – 86 с.

Председатель комиссии:

Заведующий кафедрой ОХЗ, д.т.н., профессор

Халитов Р.А.

Члены комиссии:

Профессор кафедры ОХЗ, д.т.н.

Петров В.И.

Доцент кафедры ОХЗ, к.т.н.

Шарафисламов Ф.Ш.