

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Контактное окисление аммиака кислородом воздуха в
производстве неконцентрированной азотной кислоты на ПАО
«КуйбышевАзот»»

Студент

Е.В.Ляпин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., И.С.Один

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускную квалификационную работу выполнил: Ляпин Е.В.

Тема работы: Контактное окисление аммиака кислородом-воздухом, на ПАО «КуйбышевАзот».

Научный руководитель: И.С. Один

Цель работы: увеличение сроков службы платиноидных сеток и повышение производительности и полноты реакции.

Краткие выводы по бакалаврской работе: в ходе работы были предложены модернизации контактного аппарата с внедрением новых фильтров и добавочных сеток-уловителей с платиновым напылением, которые предположительно позволят повысить конверсию аммиака с 96 % до 98 % и снизить себестоимость новых платиновых сеток на ПАО «КуйбышевАзот».

Работа состоит из введения, четырех разделов и заключения, списка используемой литературы.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, прописывается цель и задачи и предмет исследования. В первом разделе проанализированы способы и процесс получения слабоазотной кислоты. Во втором разделе описаны действующая установка и параметры процесса по получению слабой азотной кислоты. В третьем разделе предложена модернизация контактного аппарата в ПАО «КуйбышевАзот». В четвертом разделе представлены материальный и тепловой расчеты окисления аммиака, а также расчет площади фильтрации тонкой очистки.

Структура и объем работы: Представленная работа состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка используемой литературы из 27 источников. Общий объем работы, без приложений 58 страниц машинописного текста, в том числе 3 рисунка и 7 таблиц.

Содержание

| | |
|--|----|
| Введение..... | 4 |
| 1. Литературный обзор | 6 |
| 1.1 Химия процесса получения слабой азотной кислоты..... | 6 |
| 1.2 Катализаторы применяемые в процессе получения азотной кислоты..... | 12 |
| 1.3 Современные способы и установки по производству слабоазотной кислоты..... | 14 |
| 1.4 Выводы по разделу..... | 17 |
| 2. Технологическая часть | 18 |
| 2.1 Описание действующей установки по получению слабой азотной кислоты..... | 18 |
| 2.2 Параметры процесса | 21 |
| 2.2.1. Окисление аммиака..... | 24 |
| 2.2.2. Система котла утилизатора..... | 26 |
| 2.2.3. Сжатие, окисление и охлаждение нитрозных газов | 28 |
| 2.3 Конструктивное описание контактного аппарата | 32 |
| 2.4 Характеристики готовой продукции..... | 36 |
| 2.5 Выводы по разделу..... | 37 |
| 3. Предполагаемая модернизация контактного аппарата | 38 |
| 3.1 Выводы по разделу..... | 45 |
| 4. Расчетно-техническая часть..... | 46 |
| 4.1 Расчет площади фильтрации тонкой очистки..... | 46 |
| 4.2 Материальный баланс окисления аммиака | 47 |
| 4.3 Тепловой баланс окисления аммиака..... | 51 |
| 4.4 Выводы по разделу..... | 54 |
| Заключение | 55 |
| Список используемой литературы и используемых источников..... | 56 |

Введение

Азотная кислота – это один большой сельскохозяйственный фундамент агропромышленности страны и мира, в целом. Это связано с тем, что на ее основе получают очень важные для почвы минеральные удобрения. Среди неорганических кислот азотная кислота по объемам производства, главным образом, конкурирует с серной кислотой и занимает второе место по производительности. Еще (Помимо исходного соединения для производства минеральных удобрений) азотная кислота применяется при синтезе красителей, взрывчатых веществ и, когда-то даже, служила первичным сырьем для изготовления ракетного топлива и являлась стратегически важным сырьем для обороны страны.

Немаловажным фактором, влияющим на урожайность почвы, являются соединения азота, который служит пищей растений. Азот возвращается лишь небольшой частью обратно в почву, что вызывает её голодание и соответствующее снижение урожайности.

Долгие годы производство азотной кислоты совершенствовалось путем введения различных технических модернизаций вводились различные модернизации. Сам по себе Процесс производства азотной кислоты сложен с точки зрения технологии и химии и состоит из нескольких последовательных химико-технологических стадий [1].

Актуальность тематики исследования:

В настоящее время азотная кислота лучший исходный материал для минеральных удобрений, но агрегаты на ПАО Куйбышевазот находятся в эксплуатации уже более 50 лет. Производительность уже намного ниже проектных норм, в то время как, расходы по аммиаку электроэнергии выше на 11-13%.

Целью данной работы является увеличение сроков службы платиноидных сеток, то есть повышение производительности полноты

реакции, путем модернизации узлов контактного аппарата окисления аммиака.

В ходе данной исследовательской работы необходимо решить следующие основные задачи:

- проанализировать производство слабой азотной кислоты
- описать действующую установку и предложить конструктивные варианты совершенствования технологического процесса
- провести расчет основных элементов оборудования

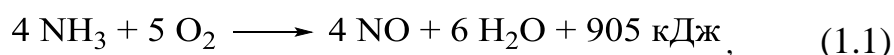
1. Литературный обзор

1.1 Химия процесса получения слабой азотной кислоты

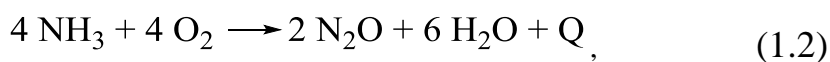
С точки зрения химии процесс получения азотной кислоты за период времени со дня изобретения способа получения не сильно изменился. Основным изменениям были подвержены лишь технологические аспекты с применением на более усовершенствованных, высокопроизводительных, экологичных новшеств. Темпы развития технологий по производству сравнимы с развитием автомобильной промышленности за тот же период.

В данный момент актуален именно один способ получения азотной кислоты, это окисление аммиака кислородом воздуха на катализаторе из благородного металла. Благодаря современным возможностям можно сделать реакторы окисления любого размера, ограничение и неудобство составляет лишь транспортировка и обработка фланцевых соединений.

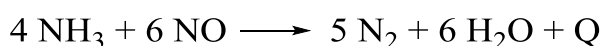
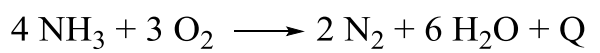
Азотную кислоту получают по трем основным уравнениям реакции:



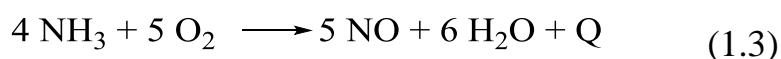
На этой стадии возможно протекание следующих процессов:



(реакция горения в отсутствие катализаторов):



Непосредственно на поверхности платиновых катализаторов протекает следующая реакция:



Описанная реакция – гетерогенная, необратимая, экзотермическая. Доказано, что в первых трех реакциях расход аммиака не произведен, лишь при достижении в аппарате температуры на сетках 750 °С, аммиак превращается в конечный продукт в 100 % соотношении. В производстве азотной кислоты катализаторные сетки используются, так сказать, избирательного действия, то есть целенаправленно ускоряют получение NO по сравнению с прочими реакциями окисления аммиака. Используют в этом случае именно платиновые катализаторы, на нем реакция происходит в известных катализаторах в данное время быстрее всего (10^{-4} сек) [2]. Концентрация оксида азота на выходе составляет 97 % при обязательных соблюдениях условий работы:

1) Влияние температуры. Температура на поверхности платиновой сетки - не меньше 800 °С т.е. высокая температура ведет не только к увеличению скорости реакции, но к диффузии внутри зерен катализатора и может быть главным фактором ограничения протекание скорости реакции окисления аммиака на сетке. Следовательно, из этих данных вытекает вывод: повышение температуры эффективно влияет на увеличение скорости процесса окисления, который протекает в областях кинетической диффузионной. Однако нужно следить, чтобы температура не превышала заданных параметров процесса катализа (от 800-900 °С), иначе это ведет к снижению выхода NO и повышает вероятность выхода элементарного азота по реакции 1.3. При комбинированном методе схемы процесса работающим при атмосферном давлении для окисления аммиака поддерживают температуру от 800-840 °С, при повышенном давлении. В таком диапазоне температур побочные реакции практически не протекают. Это касается платиновых катализаторов, а вот в низкоактивных неплатиновых, наоборот время реакции необходимо увеличить в 10 раз, что ведет к снижению

температуры до 700-750 °С. Этот способ наименее продуктивен и мало используется.

II) Состав газовой смеси. Немаловажный фактор, влияющий на температурный режим и общую скорость протекания процесса состав газовой смеси. Из уравнения реакции 1.3 следует, что: на 1 моль NH_3 расходуется 1,25 моль O_2 , но при таком соотношении компонентов на выходе оксид азота (II) не превышает показателей 65 %, т.е. в очень малом количестве. Следовательно, данная реакция проводится в избытке кислорода, соотношение $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1.8 - 2.0$; газ, поступающий на катализатор, содержит:

$\text{NH}_3 - 11-11,5 \%$;

$\text{O}_2 - (9,5 - 10,5 \%) \text{ NH} 20 \%$;

$\text{N}_2 - 70 \%$.

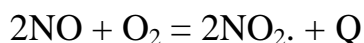
Окисление протекает автотермично, если содержание аммиака в газовой смеси достигает примерно 11,1 %. Если учесть, что, при обычной температуре смесь аммиака с воздухом взрывоопасна в интервале 16-27 % NH_3 , то можно сделать вывод, что при повышении температуры границы взрывоопасности расширяются.

III) Давление. Процесс окисления NH_3 ускоряется при увеличении давления, за счет того, что усиливается (увеличивается) концентрация реагирующих в объеме реакционной смеси. Повышение давления приводит к тому, что производительность катализатора увеличивается вслед за уменьшением объема газовой смеси. При этом объем обратно пропорционален давлению. Следует отметить тот факт, что повышение давления в аппарате не целесообразно, так как это приводит к увеличению стоимости товарной кислоты, потому что износ платинового катализатора наступает

преждевременно относительно установленным нормативам по эксплуатации. Чтобы избежать вышеуказанных последствий, оптимальное давление аппарата в пределах 0,2-1 мПа, что является более экономически целесообразно [3].

2 стадия – окисление окиси азота (II)

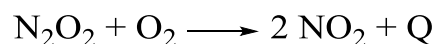
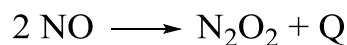
Нитрозные газы, которые получились в результате окисления аммиака, содержат около 20 об. % NO, кислород, пары воды, азот. Оксид азота (II) необходимо окислить до диоксида, это нужно для получения азотной кислоты. Это гомогенная, некаталитическая, экзотермическая реакция, протекающая с уменьшением объёма:



Принцип Ле-Шателье гласит, что если снизить температуру и повысить давление, то равновесие этой реакции будет сдвигаться вправо, то есть в сторону образования целевого продукта. Это означает, что, если снизить температуру процесса ниже 100 °С, равновесие реакции сдвигается в сторону образования из оксида азота (II) в диоксид (IV). Возникает зависимость скорости от температуры. Доказано, что при 0 °С реакция получается в 12 раз медленнее, а при 300 °С в 30 раз медленнее, чем при 130 °С.

Отсюда следует вывод что если температура выше 700 °С, то образование диоксида азота в реакциях практически не присутствует. В процессе окисления аммиака в контактном аппарате возникает горяч. смесь нитрозных газов в которой на выходе из котла утилизатора NO₂ отсутствует. Для интенсивного охлаждения используют газовые, скоростные холодильники, и абсорбционная колонна.

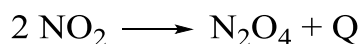
Предположительно при окислении оксида азота (II) до диоксида азота (IV) образуется промежуточный продукт-димер оксид азота (N₂O₂), реакция сопровождается в 2 стадии.



Реакция образования димера протекает с выделением тепла, значит температура повышается и равновесное состояние смещается в сторону оксида азота (II), а димер необходим для получения оксида азота (IV).

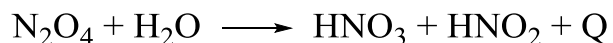
В установках, которые работают под атмосферным давлением, степень окисления оксида азота до NO_2 проводят лишь на 92-93 %, а при повышенном давлении установки рентабельнее, так как менее затратные, чем под атмосферным, без дополнительных аппаратов для до окисления и абсорбции смеси щелочами.

Одновременно в системе протекает реакция димеризации оксида азота (IV) в тетраоксид:

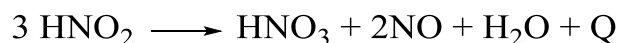


Скорость этой реакции очень высока.

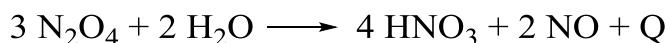
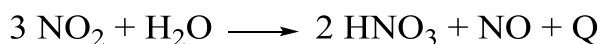
Эта реакция тоже протекает с выделением теплоты и уменьшении в объеме. В результате, в нитрозных газах, поступающих на абсорбцию, содержатся NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , O_2 , N_2O , NO , N_2 , пары воды и др. Третья и последняя стадия получения азотной кислоты заключается в поглощение оксида азота (IV) и его димера водой по двум реакциям:



В результате получаемая при этом азотная кислота неустойчива и разлагается:



Суммарное взаимодействие NO_2 с водой можно представить уравнением реакции:



Поглощение диоксида азота водой – типичный хемосорбционный процесс в системе газ-жидкость, где частицы поглощаемого вещества и поглотителя вступают в химическое взаимодействие и в итоге образуют химическое соединение [4].

Реакции протекают с выделением теплоты и уменьшением объёма, значит при понижении температуры и повышении давления равновесное состояние сдвигается в сторону образования кислоты. Чтобы получить кислоту большей концентрации надо увеличить давление паров оксидов азота над раствором кислоты и это снижает общую скорость процесса и понижать температуру. Абсорбция азотной кислоты — это принцип противотока: газ встречается с кислотой и в итоге NO_2 поглощается наиболее слабой кислотой.

Сам процесс в установках протекает с большим выделением тепла, а значит и кислота в заключительной стадии (на выходе из колонны) выходит с температурой не менее 50°C . В зависимости от типа установки, получается разная концентрация кислоты. Например, если установка работает под атмосферным давлением, то кислота содержит 50 % HNO_3 , а в установке, работающей под давлением (0,6-0,8 мПа), получается кислота 58-60 %. Это возможно в установках прямого синтеза [4].

1.2 Катализаторы применяемы в процессе получения азотной кислоты

Самые производительные и самые широко используемые в химической промышленности катализаторы, это как показывает практика являются платинородиевые сетки. Их число в аппарате напрямую зависит от рабочего давления и конструкции. Сетки состоят из вязанного формата проволок, диаметром 60 или 76 мкм. На практике показано, что с одним реактором можно производить до 1500 т/сутки кислоты. Особенность платины по активности превышает все другие виды катализаторов, это было показано еще 1902 г. Оствальдом. Выяснилось, что окисление аммиака могут проявлять большинство металлов, но лишь платина гарантированно дает очень высокий выход (NO) выше 90 %. Обладая хорошей пластичностью, платина имеет низкую температуру зажигания (около 200 °С). Недостаток платины отражается в том, что высокие температуры и большие скоростные потоки реагентов, ведут к быстрому механическому разрушению.

Еще одним существенным недостатком данного катализатора является его высокая чувствительность к каталитическим ядам. Последствия вели к быстрой и необратимой потере дорогостоящего катализатора. Дабы удешевить и продлить срок службы платиновых сеток начали смешивать платину с другими металлами, и основная задача сплава с платиной заключалась в сохранении каталитической активности как при обычной платине. Результат поисков показал стабильную активность с палладием и родием. Именно этот сплав и положил начало реализации на производствах в России. Яды, содержащиеся в воздухе и аммиаке, нуждаются в тщательной нейтрализации путем фильтрации так как они губительно влияют на платиновый катализатор к ним относят: мышьяк, фтор, диоксид серы, масла и другие.

Очистку от примесей, в производстве обычно она проходит в 3 этапа: 1 этап – очистка аммиака, 2 стадия- очистка воздуха от пыли и 3- это очистка на входе в контактный аппарат. Механические примеси, попадая на сетку, оседают на поверхности и тем самым уменьшают степень окисления аммиака, происходит разрыхление сеток, которое влияет на эластичность нитей. В связи с разрыхлением, поверхность увеличивается примерно в 30 раз. В результате износа платины, себестоимость кислоты значительно растет, так как стоимость платины играет важную роль в производстве в целом по экономическим расчетам. Практикуют дополнительный катализатор в процессе на основе оксида железа и хрома, но он менее активен. Его изготавливают в виде таблеток цвета красного кирпича, и служит доокислителем, в целях экономии платинового катализатора. Распишем этот процесс по этапам.

- 1) На платине абсорбируются молекулы кислорода, которые распадаются при этом на атомы.
- 2) Из-за того, что молекулы кислорода и водорода сходные по родству, когда молекулы аммиака сближаются с катализаторной сеткой, то они присоединяются своими атомами водорода к атомам кислорода.
- 3) В итоге реакции образуется оксид азота (II) и молекулы воды, которые вытесняются новыми молекулами кислорода [5].

Оксида азота (II) образуется только на поверхности катализатора.

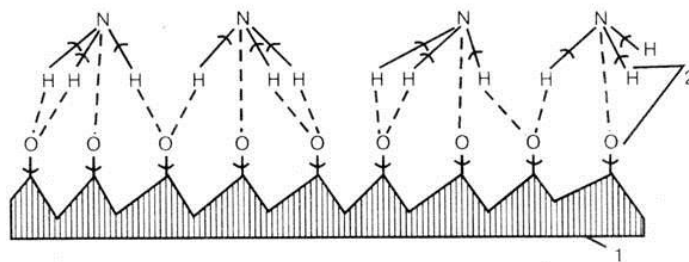


Рисунок 1 – Схема окисления аммиака на катализаторе: сплошные линии - ранее возникшие связи; пунктирные - вновь образующиеся связи

1.3. Современные способы и установки по производству слабоазотной кислоты

Отличие технологических схем получения слабой азотной кислоты в основном зависит от давления, на котором протекает процесс. Чем выше давление, тем больше производительность, а значит и конструктивные габариты агрегатов изменяются в большую сторону. Сами агрегаты идентичны по конструкции. У всех установок есть реактор, подход АВС и катализаторные сетки, где и проходит окисление [6].

1. Схема, работающая под давлением 0,716 мПа

Мощность производства определяется числом агрегатов, один агрегат производит 120 тыс./год (100 % азотной кислоты). Схема спроектирована в 1968 г. (цех №5). Эти агрегаты имеют ряд преимуществ: высокая степень использования процессов, большая мобильность при пуске и остановке (можно отремонтировать агрегат без остановки остальных)

НТР процесса:

- содержание аммиака в АВС, % (об.) – 9,7 – 10,7

- температура, °С:

АВС – 180-230

Контактирования – 890-910

- концентрация продукционной кислоты, % (масс.) – 58-60

2. Крупнотоннажный агрегат АК-72.

Окисление аммиака происходит под давлением 0,42 мПа. Особенность агрегата заключается в высокотемпературной каталитической очистки выхлопных газов с применением природного газа и подача выхлопных газов в газовую турбину (без предварительных охлаждений). Стоит отметить, что

он полностью автоматизирован, но снижается мощность из-за утечки газов через «неплотности» воздушного компрессора.

Производительность агрегата АК-72 составляет 1150 т\день.

НТР процесса:

- концентрация продукционной кислоты, % (масс.) – 58-60
- температура контактирования, °С – 840-880
- катализатор – платиноидные сетки.

3. Крупнотоннажный агрегат АК-72М

Устранены недостатки в технологической схеме производства, исключили высокотемпературную каталитическую очистку выхлопных газов, исключили катализатор АК-72 (в котором был дорогостоящий палладий)

Для надежности холодильники-конденсаторы сделаны из титана, и это может служить и огромным недостатком при ремонте, потому что заварить электродуговой сваркой его невозможно. Титан варится аргоном по специальной технологии [7].

Производительность 380000 т\год, концентрация товарной азотной кислоты 60 %.

Агрегат спроектирован в 1976 г.

4. Комбинированная схема работы при давлении 0,35-0,4 мПа

Эта система состоит из нескольких агрегатов, мощность которых 45-50 тыс./год. Концентрация кислоты на выходе 47-50 % (масс). Отличается меньшими затратами, но существенный недостаток – большой расход

электроэнергии, малая мощность агрегатов, большой расход аммиака в связи с малым давлением процесса.

НТР процесса:

- содержание механических примесей в воздухе перед контактными аппаратами, мг/м³ – н\б 0,007

- содержание аммиака в АВС, % (об.) – 10,5-11,5

- температура, °С:

АВС – 67-75

Контактирования – 800-820

- степень конверсии аммиака, % - 96,5-97,5

- концентрация продукционной кислоты, % - 47-49

Можно сделать вывод, что оптимальная схема производства зависит от стоимости сырья, вспомогательных материалов и т.д.

1.4. Выводы по разделу

Таким образом в данном разделе были рассмотрены химия процесса получения азотной кислоты, разновидности и принципы работы катализаторов для получения азотной кислоты, а также современные установки и способы получения азотной кислоты. Показано, что основными факторами, влияющими на процесс получения азотной кислоты являются температура, давление и состав исходной газовой смеси. Основными катализаторами данного процесса являются катализаторами на основе платины.

2. Технологическая часть

2.1 Описание действующей установки по получению слабой азотной кислоты

На заводе ПАО «КуйбышевАзот» в эксплуатации с 1964 года агрегаты, в которых используется комбинированный метод получения слабоазотной кислоты. Метод этот очень мобильный, но энергозатратный, в связи с малой мощностью аппаратов. Агрегаты устарели и с каждым годом энергозатраты растут, материальные расходы растут, а продукция уменьшается. Связано это с тем, что постоянные ремонты основного и вспомогательного оборудования несут в себе большие простои оборудования, усталость металла неблагоприятно сказывается на рабочем процессе, что ведет к прогарам, пропускам в уплотнительных соединениях контактного аппарата, как следствие потеря разряджения [8].

Это обязательно нужно устранять, иначе снижаются рабочие параметры процесса, влияющие на итоговый выпуск продукции. Обновление производят частично, чтобы недолго не задерживать рабочий процесс. В этом и преимущество данной схемы производства, то факт, что можно останавливать агрегат, без остановки остальных агрегатов такого же цикла, этот аспект очень мобилизует по части ремонтной необходимости и делает производство безостановочным, в отличие от установки УКЛ - 76, которую невозможно частично остановить для проведения ремонта.

Опасные факторы и вредности, проявляющиеся при эксплуатации контактных аппаратов цеха, места и виды их проявления, мероприятия по защите от них [9].

Контактный аппарат. Запрещается работать при соотношении аммиак: воздух выше 11,5 % об. (критическое 15).

Предусмотрено автоматическое регистрирование и регулирование

соотношения, сигнализация - блокировка, срабатывание которых сопровождается световым и звуковым сигналами. Время закрытия отсекавателя составляет 7 секунд.

Запрещается работа контактных аппаратов с порванными платиноидными сетками и (или) просыпанным неплатиновым катализатором, так как это может привести к большому проскоку аммиака, образованию и отложению аммиачной селитры в турбокомпрессоре, что может привести к её взрыву.

Технологическая схема обеспечивает герметичность. Не допускать нарушений уплотнений аппаратов и трубопроводов, так как это может привести к выделению продуктов (аммиака, окислов азота) в помещения цеха и их загазованности.

Не допускается разгрузка агрегатов ниже 1500 м³/час по аммиаку, что может привести к загоранию картонных фильтров на контактных аппаратах. Пожароопасным является масло системы смазки в турбокомпрессорах.

При погрузочно-разгрузочных работах с катализатором возможно выделение пыли, содержащей вредные соединения хрома и железа. ПДК по Cr₂ O₃ - 1,0 мг/м³. Для защиты кожи, глаз и органов дыхания от пыли персоналу необходимо применять респираторы, защитные очки, спец-одежду, спец. обувь и соблюдать правила личной гигиены. Применяют также устройство для загрузки-выгрузки катализатора, исключающее появление пыли [10].

Сетки платиноидные поступают в цех периодически в деревянной упаковке. Хранятся в сейфе. Отработанные сетки сдаются периодически в деревянной упаковке на складское хозяйство предприятия или непосредственно на спец. почту. Транспортировка новых и отработанных сеток ведется в опечатанной таре и под охраной. Катализаторы неплатиновый и алюмине-ванадиевый поступают в цех в металлической или пластмассовой таре объемом до 200 л.; резерв хранится в цехе. Вредные производственные факторы в цехе и их предельно-допустимые значения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – вредные производственные факторы в цехе №5.

| Вредные и опасные производственные факторы | Предельно-допустимые значения |
|---|---|
| 1. Загазованность: - окислы азота - аммиак - пятиокись ванадия (при перегрузке катализатора) - азот технический - азотная кислота 2. Вращающиеся механизмы 3. Электрический ток 4. Температура 840 С ⁰ 5. Давление 80 кгс/см ² 6. Шум | 2 мг/м ³ 20 мг/м ³ 0,5 мг/м ³ - 2 мг/м ³ - - - - 80 дБ |

2.2 Параметры процесса

Кислота, выходящая с кубовой части абсорбционной колонны, составляет 47-49 %, при степени конверсии аммиака довольно высокой не ниже 96 %. Часовая выработка агрегата составляет 5,6 т/ч, этот показатель не самый большой по сравнению с новейшими схемами производства. Не обходилось и без всевозможных реконструкций, которые направлялись на увеличения параметров мощности рабочего процесса, но главное это было восстанавливать и поддерживать изначальные проектные параметры, которые указаны в первоначальной технологической схеме 1964 г.

Эти реконструкции отразились в установке скоростных холодильниках на входе в колонну в целях снижения температуры нитрозных газов, которые служат целью сохранения и долговечности колонны в работоспособном состоянии, так как коррозии стало немного меньше [11].

В данное время построили и внедрили в рабочий процесс 2 новые установки получения слабоазотной кислоты: агрегат УКЛ7-76, который увеличил выход кислоты в процентном показателе на 60 %. Но старые агрегаты так и нуждаются в доработке, так как проблемы сами собой не исчезнут.

Слабоазотная кислота – это бесцветная жидкость, сильный окислитель, которая растворяет практически все металлы, кроме платины, титана и золота. Повышение ее температуры сильно усиливает ее агрессивные свойства, поэтому и нуждался процесс в ее охлаждении, благодаря скоростным холодильникам.

Сам процесс получения слабоазотной кислоты в цехе №5 на установках 1964 г. основан на окислении газообразного аммиака кислородом над атмосферным давлением в присутствии катализатора и абсорбции окислов азота водой под давлением $2,5 \text{ кгс/см}^2$

Кислород – неотъемлемая часть рабочего процесса, который забирается с атмосферы аппаратом очистки воздуха через поз. 1 и проходит очистку от пыли в агрегате очистки воздуха через суконное волокно рукавного типа есть и минус этого материала: быстро приходит в непригодное состояние, порывы, требует частой замены и ремонта. Примеси в воздухе неблагоприятно отражаются на параметрах окисления аммиака в контактном аппарате, загрязнение фильтров тонкой очистки, которые находятся в верхней части контактного аппарата. Газообразный аммиак смешивается через газодувку с воздухом и далее подается в контактный аппарат поз.5 через фильтр тонкой очистки. Аммиак подается в цех через общезаводской коллектор под давлением 2 кгс/см^2 , ранее стоял на территории цеха №5 емкостью 10000 м^3 проходной газгольдер, который со временем пришел в непригодность и требовал дорогостоящего ремонта (как минимум) или его замены. В связи с агрессивной средой, находящейся в нем и усталостью металла, были частые перебои в работе. На данный момент газгольдер демонтировали и построили в место него 516 корпус, которому дали название безгазгольдерная схема (аналогов в России, которой больше нет). Там находится регулирующая арматура новейшего образца, которая с высочайшей точностью контролирует весь процесс подачи аммиака. Из плюсов: автоматизация, стабильность давления и экономия территории цеха. В результате на данной территории построили 2 агрегата УКЛ7-76 и в проекте строительство третьего [12].

Аммиак имеет примеси масла, которые образуются в результате получения. Масло – синтетический каталитический яд для платиновых сеток, поэтому очистка аммиака происходит в матерчатых фильтрах перед подачей в газодувку в фильтрующих аппаратах поз. 2. Концентрация аммиака в АВС составляет в 10,5-11,5 %. Для предотвращения взрывоопасных концентраций аммиака в АВС есть блокировка FCVA-51 отсекающий по соотношению

аммиак: воздух. Содержание масла после фильтров должно быть не более 2,4 мг/м³

Далее АВС подается по трубопроводу после газодувки в подогреватель, который подогревает до 100 °С нитрозными газами. Подогретая АВС подается в фильтры тонкой очистки, в верхней части контактного аппарата. Фильтра состоят из картонных дисков и алюминиевых, которые предотвращают попадание масла и пыли на платиновые катализаторные сетки. И это отдельная тема ощутимого вреда процесса, потому что в результате перегрева больше 100 °С фильтра картонные сгорают, весь нагар оседает вместе с маслом от аммиака на сетках, и в то же время алюминиевый каркас расплавляется и капли раскаленного алюминия попадают на сетку (тем самым безвозвратно уничтожая ее) и на всю внутреннюю поверхность аппарата. Чистка аппарата очень долговременна и скрупулёзна [13].

2.2.1 Окисление аммиака

Из картонного фильтра ABC поступает в контактный аппарат (реактор), где и происходит основная каталитическая реакция окисления аммиака, при температуре 780-840 °С с образованием окиси азота и воды. Сам процесс происходит на платиновой сетке и железохромовом катализаторе, расположенном на катализаторной корзине слоем 40-60 мм. Есть существенная проблема износа частиц платиновой сетки, тем самым поднимая себестоимость получаемого продукта, потому что основная часть примерно 70 % это дорогостоящий платиновый катализатор. Сколько в итоге отработанной сетки сдастся на вторичную переработку, на столько процентов будет ниже цена на новую платиновую сетку, сделанную из этого переплавленного материала. Поэтому износ нужно снижать и делать «ловушки» для отработанных частиц платиновой сетки. Далее после контактного аппарата нитрозный газ отправляется в подогреватель ABC, где газ охлаждается с 820 ° до 150-215 °С [14].

Далее по схеме следует газовые холодильники-промыватели поз.7. В базовых холодильниках в названии понятно, что они охлаждают еще больше нитрозный газ. Строение его состоит из трех ситчатых тарелок, на которых расположенные по 12 змеевиков, в них поступает отборная вода. Газ в аппарате поступает снизу-вверх, тем самым на тарелках происходит конденсация части паров воды и в то же время окисление окиси азота в двуокись азота:



Дело в том, что в нитрозных газах после контактного аппарата присутствуют аммонийные соли, они образуются в следствие проскока аммиака через катализатор. В следствие этого необходима промывка на верхних тарелках аппарата. Если конденсат азотной кислоты недостаточно на тарелках (он образуется в последствии охлаждения), то добавляют

дополнительное орошение конденсата на верхнюю часть аппарата. Стекающий конденсат собирается в нижней части аппарата и через сливное отверстие попадает в общий коллектор, откуда поступает в бак поз. 24/1, 24/2.

2.2.2 Система котла утилизатора

Котел утилизатор, использованный в цехе №5 имеет прямоточный тип, поз.6. Одним из важных продуктов, получаемых в котле утилизаторе в процессе охлаждения нитрозных газов с 840 °С до 150-215 °С это перегретый пар с температурой до 450 °С и давлением 39,8 кгс/см². Перегретый пар далее имеет распространенное применение внутри завода.

В качестве питания котлов используется обессоленная вода, которая заходит в нижнюю часть котла по трубам Ду-32 мм и на третьем пакете экономайзера диаметр труб увеличивается до Ду-42 мм. Предварительный обогрев обессоленной воды производится через подогреватель поз. 33. Это горизонтально расположенный кожухотрубный подогреватель, где в межтрубное пространство подается обессоленная вода, поступает в деаэрационный бак поз.15, где окончательно подогревается острым паром через барботер (который встроен в нижнюю часть бака). Температура в поз.15 деаэрированной воды составляет 102-104 °С. Содержание кислорода не более 30 мкг/л [15].

В ситуации, если обессоленной воды, не хватает подаваемой из цеха 40, то существует линия подстраховки подачи воды в пз.15 конденсата вторичного использования. После поз.15 насосами 16 вода подается в подогреватель поз.17 и только после этого поступает в котел утилизатор с температурой 125-130 °С.

С точки зрения продуктивности пакетов экономайзеров, находящихся в шахте котла утилизатора, которые в диаметре 2380 мм и толщина 1100 мм. Первый и второй пакет снизу служат для подогрева воды, а третий находящийся в самой непосредственной близости к катализаторному процессу функционально служит испарителем. В нем образуется пароводяная эмульсия с T-255 °С. Насыщенный пар поступает в перегреватель, находящийся в верхней части верхнего трубного пакета, где с

T-450 °C выдается в коллектор пара 39 кгс/см² или в коллектор пара 20 кгс/см² или при давлении 13 кгс/см² поступает в заводской коллектор. Остаточный конденсат через гидрозатворы поступает в копилку, и далее в сепараторы непрерывной продувки поз.18, в котором частично вскипает за счет понижения давления.

Далее пар вторичного вскипания подается диаэрационную колонну, а конденсат с солями через поз.33 сбрасывается в канализацию. На подачу рабочей среды аммиака установлены блокировочные клапаны отсекающего, они срабатывают при понижении давления воды в котел утилизатор.

2.2.3 Сжатие, окисление и охлаждение нитрозных газов

Из холодильников-промывателей поз.7 (ГХП) нитрозные газы через заслонку поступают в турбокомпрессор поз.8, где происходит сжимание до давления 2,5-3,2 кгс/см². Мощность ТК 32400 нм³/час с приводом электродвигателя, в них также присутствуют блокировки:

1. На увеличение осевого сдвига до 1мм
2. На давление масла в подшипниках до 0,23 кгс/см²
3. На увеличение температуры подшипников до 85 °С
4. При остановке газодувки поз.3

И различные сигнализации. Далее после ТК поз.8 нитрозные газы с температурой 250-280 °С поступают в окислитель поз.9, где окись азота окисляется в двуокись за счет тепла реакции.



Для достаточной степени окисления в ТК подается добавочный воздух. Далее ступень это поз.10 – подогреватель хвостовых газов, в них происходит охлаждение до 120-130 °С хвостовыми газами, которые поступают из абсорбционной колонны.

Конденсат кислоты, который образуется в процессе охлаждения в поз.10, направляется в ГХП поз.7 на орошение тарелок.

Нитрозный газ после поз.10 поступает в скоростной вертикальный холодильник поз.47, находящейся на южной стороне в непосредственной близости абсорбционной колонной, где охлаждение происходит обратной водой, далее обратная вода с поз.47 поступает на змеевики поз.7 (ГХП)

Газ после поз.47 поступает в позицию 12, которая собственно и предназначена для получения конечного продукта цеха №5 неконцентрированной азотной кислоты. Абсорбционная колонна – это цилиндрическая колонна конструктивных параметрах, имеющая 40 ситчатых

тарелок, на которых расположены змеевики которые охлаждают нитрозный газ обратной водой, но с 30 по 40 тарелки (верхние) змеевиков не имеют.

Рассмотрим сам принцип работы АК. Нитрозный газ с поз.47 подается через газоход под первую тарелку АК, где, поднимаясь вверх конденсируется (охлаждение) последовательно на всех 40 тарелок [16].

Сам процесс поглощение окислов азота основан на растворении в ней NO_2 , N_2O_4 и N_2O_3 с образованием азотной кислоты.

Получение разбавленной азотной кислоты основано на процессах:

А) на взаимном проникновении молекул одного вещества в другое, из-за стремления к равновесному состоянию из газовой в жидкую фазу.

Б) Взаимодействие окислов азота с водой, в процессе образования азотной и азотистой кислот

В) разложение азотистой кислоты и возврат в процессе образования окиси азота в газовую фазу.

Тарелки расположены в колонне в горизонтальном положении. Газ проходит через отверстия ситчатых тарелок со скоростью 0,3-0,4 м/сек., с последующим образованием пены на поверхности тарелок. Пена разделяет фазы и тем самым помогает производить интенсивный массообмен. На 40 орошают дополнительно конденсатом азотной кислоты для более продуктивной диффузии и для достижения низкой процентной концентрации конечного продукта. Поддерживают в колонне избыточное количество кислорода, чтобы ускорить реакцию окисления окиси азота в двуокись. Подается добавочный воздух через турбокомпрессор.

Кислоты с верхних тарелок последовательно стекает на нижележащие. В процессе кислота поглощает идущие навстречу окислы азота с образованием повышения процентной концентрации крепости этой азотной кислоты. Стекает кислота в кубовую часть колонны с крепостью 47 % и

далее продувочную колонну поз.27. В которой происходит выдувание воздухом из кислоты остаточных окислов азота, процесс протекает с помощью колпачковых тарелок внутри колонны. На выходе из поз.12 кислоты имеет $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, именно при такой температуре (повышенной) выдувание окислов азота в поз.27 на первых тарелках происходит особенно продуктивно. Далее после продувочной колонны кислота без давления через коллектор поступает в хранилище поз.101. Нитрозные газы из поз. 27 (которые выдули) поступают на всас турбокомпрессора [17].

Есть и побочные продукты, которые вредят оборудованию и оказываются особо коррозионными. К ним относятся хлориды (KCl , NaCl , CaCl_2 и др.)

Процесс их образования на тарелках колонны напрямую связан с орошением колонны конденсатом азотной кислоты или воды, даже с концентрацией 25-35 % имеет сильнейшую способность разъедать сильнее, чем азотная кислота нержавеющую сталь. А также могут образовываться хлориды в результате пропусков в змеевиках обратной воды.

Во избежание накопления хлоридов смонтированы сливные точки с 4 по 5 тарелок, из которых по трубопроводу самотеком хлориды стекают в хранилище.

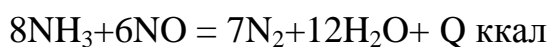
Важная часть всего процесса - это конечная очистка отходящих газов абсорбции. Ее проводят последовательным процессом. Сначала из поз.12 отходящие газы поступают в поз.10, где они подогреваются нитридными газами. В отходящих газах окислов азота 0,16 % и температуре $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее поступает в смеситель поз.204, где смешивается с аммиаком $P=3-3,5\text{ кгс/см}^2$

На поз.204 установлена аммиачная сигнализация при падении допустимого давления.

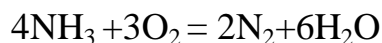
Расход аммиака на очистку регулируемым клапаном и на линии расположена диафрагма, которая подлежит обязательной поверке с записью о результатах калибровки в соответствующих документах и паспортах.

Далее смесь газов с аммиаком поступает в каталитический реактор поз.205, где аммиак на слое катализатора (ванадий) восстанавливает окислы азота до азота.

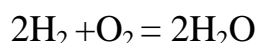
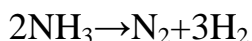
Реакции:



Избыточный аммиак окисляется кислородом.



Аммиак, который не прореагировал в процессе на слое железохромового катализатора происходит дификация азота аммиака и окисление водорода до воды.



Процесс в реакторе экзотермический с повышением температуры до 380 °С.

В итоге после реактора поз.205 окислов азота 0,006 % аммиака 0,012 %, очищенный газ направляется в рекуперационную турбину турбокомпрессора поз.8, где энергия газов отрабатывается и в результате давление падает, температура снижается.

Из турбины газы по общему коллектору направляются в выхлопную трубу поз.28 высотой 100 м., такая высота служит для лучшего рассеивания газов в атмосфере [18].

2.3. Конструктивное описание контактного аппарата

Контактный аппарат работающий под атмосферным давлением введен в эксплуатацию в 1964г, верхняя часть аппарата выполнена из нержавеющей стали, за исключением колпака, который фланцевым разъемом соединяется к верхней части аппарата и выполнен из сплава алюминия. Под колпаком находятся фильтры тонкой очистки в них на алюминиевых кольцах располагается фильтровальный картон. Внизу верхней части аппарата расположен нижний конус, сделанный из стали ВСтЗкп который также фланцевым разъемом, соединяется к верхней. Именно в этом месте фланцевого разъема расположена катализаторная корзина, на которой расположен слой 50-70 мм., железохромовый катализатор в виде гранул, а поверх устанавливают платинородиевую катализаторную сетку. В нижнем конусе расположен смотровой люк. Сам нижний конус изнутри выложен огнеупорной футеровкой для поддержания нужной температуры процесса и предотвращения прогаров металла и изолирован с наружи. В верхней части обечайки расположен газопровод Ду-630 мм., через который поступает аммиачно-воздушная смесь, через фильтр тонкой очистки. Конструктивно контактный аппарат не видоизменялся в течении 50 лет эксплуатации. Контактный аппарат состоит из следующих частей, указанных в таблице 2.

Таблица 2 – спецификация контактного аппарата.

| № п/п | Наименование элемента | Количество | Диаметр Внутренний, мм. | Толщина стенки, мм. | Длина (высота), мм. | Марка материала | Гост ТУ |
|-------|-------------------------|------------|-------------------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------|
| 1 | Днище верхнее | 1 | 3020/325 | 5,0 | 300 | АД 1 | 3549 |
| 2 | Обечайка верхняя | 1 | 3020 | 5,0 | 1300 | АД 1 | 3549 |
| 3 | Обечайка конуса верхняя | 1 | 2800/2000 | 4,0 | 1300 | X18H10T | 5632 |
| 4 | Обечайка конуса средняя | 1 | 2800/2000 | 4,0 | 1300 | ВСт3кп | 380 |
| 5 | Обечайка средняя | 1 | 2800 | 4,0 | 500 | ВСт3кп | 380 |
| 6 | Обечайка нижняя | 1 | 2800 | 8,0 | 300 | ВСт3кп | 380 |
| 7 | Обечайка конуса нижняя | 1 | 2800/2500 | 8,0 | 700 | ВСт3кп | 380 |
| 8 | Обечайка люка А | 1 | 530 | 4,0 | _____ | ВСт3кп | 380 |
| 9 | Крышка люка А | 1 | 530 | 10,0 | _____ | ВСт3кп | 380 |
| 10 | Патрубок штуцера А | 1 | 630 | 4,0 | _____ | X18H10T | 5632 |
| 11 | Патрубок Штуцера В | 1 | 325 | 5,0 | _____ | X18H10T | 5632 |

Каждые 8 лет производится обследование технического состояния сосуда. Возьмем для примера результаты расчета остаточного ресурса.

Оценка остаточного ресурса производят по формуле:

$$T_{\text{ост}} = (S_{\text{ф}} - S_{\text{отб}} / V_{\text{кор}}) \cdot K_1 \cdot K_2, \quad (2.1)$$

Где:

K_1 – коэффициент, учитывающий отличие среднего ожидаемого остаточного ресурса (с вероятностью $0,7 \div 0,95$);

K_2 – коэффициент, учитывающий отличие ожидаемого остаточного ресурса, определенного при линейном измерении контролируемого параметра от остаточного ресурса, рассчитанного по более точным (линейным законам изменения контролируемого параметра);

$S_{\text{ф}}$ – фактическая минимальная толщина стенки элемента, мм;

$V_{\text{кор}}$ – скорость равномерной коррозии, мм/год.

Скорость коррозии определяют по формуле:

$$\Delta V_{\text{кор}} = (S_{\text{ном}} + S - S_{\text{сп}}) : t_1, \quad (2.2)$$

Где,

$S_{\text{ном}}$ – исполнительная толщина стенки элемента, мм;

ΔS – плюсовой допуск на материал при изготовлении, мм;

T_1 – время от момента начала эксплуатации до момента обследования (лет).

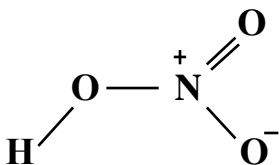
Из показателей ясно что сосуд даже спустя 50 лет вполне в удовлетворительном состоянии, менялся только нижний конус так как прогорел и пришел в негодность [19].

Таблица 3 – Результаты расчетов остаточного ресурса

| Наименование элементов сосуда | D, D _H мм. | S ⁺ Δ ^S , мм. | S _ф , мм. | S _{отб} , мм. | V _{кор} , мм./год | T _{ост} , годы. |
|-------------------------------|--------------------------|--|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Днище верхнее | 3020/325 | 5,0 ^{+0,3} | 6,1 | 4,0 | < 0,1 | >8 |
| Обечайка верхняя | 3020 | 5,0 ^{+0,25} | 5,3 | 4,0 | < 0,1 | >8 |
| Обечайка конуса верхняя | 2800/2000 | 4,0 ^{+0,2} | 3,9 | 2,6 | < 0,1 | >8 |
| Обечайка конуса средняя | 2800/2000 | 4,0 ^{+0,2} | 4,0 | 2,7 | < 0,1 | >8 |
| Обечайка средняя | 2800 | 4,0 ^{+0,2} | 3,8 | 2,7 | < 0,1 | >8 |

2.4. Характеристика готовой продукции

Строение молекулы азотной кислоты:



Связь N^+-O^- образуются по донорно-акцепторному механизму: атом азота отдает электрон, играя роль донора и приобретая положительный заряд, атом кислорода присоединяет электрон, выступая в роли акцептора и приобретая отрицательный заряд. Атомы азота проявляют степень окисления +5 (валентность 4).

Физические свойства азотной кислоты:

- бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом;
- температура кипения 115 °С
- плотность 1,31 г/см³ (50 % HNO_3);
- с водой смешивается в любых пропорциях, проявляя в водных растворах свойства сильной кислоты;

Характерным свойством азотной кислоты является её ярко выраженная окислительная способность. Азотная кислота – один из энергичнейших окислителей. Многие неметаллы легко окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, сера при кипячении с азотной кислотой постепенно окисляется в серную кислоту, фосфор – в фосфорную. Глеющий уголек, погруженный в концентрированную HNO_3 , ярко разгорается. Азотная кислота действует почти на все металлы (за исключением золота, платины, тантала, родия, иридия), превращая их в нитраты, а некоторые металлы – в оксиды [20].

2.5 Выводы по разделу

В данном разделе было рассмотрено полное описание технологической схемы по получению слабоазотной кислоты, включая описание всех параметров процесса, конструктивное описание контактного аппарата и характеристика готовой продукции.

3. Предполагаемая модернизация контактного аппарата

Целью модернизации рабочего процесса служит повышение производительности конечного продукта азотной кислоты. В данное время в цехе №5 конверсия аммиака в контактном аппарате составляет 96 %, на выходе азотная кислота составляет 5 т/час с одного агрегата. Ранее в технологической схеме было предусмотрено 3 платиновые катализаторные сетки, но в целях материальной экономии процесса было решено сократить количество до одной сетки, и конечно это привело к уменьшению конверсии аммиака. Предлагаю ввести в процесс 2 дополнительные катализаторные сетки с платиновым напылением (марка ПдВ-5 с платиновым покрытием), в результате вырастет конверсия на 2 %, то есть составит 98 %, что приведет также к увеличению производительности кислоты на выходе на те же 2%.

Перечислим основные свойства и характеристики катализаторной сетки с платиновым напылением марки ПдВ-5.

1. Сплав на основе платины с повышенным содержанием палладия и добавкой рутения применяется для увеличения стойкости и жаропрочности;
2. Новая технология электрохимической активации поверхности катализаторных сеток служит для быстрого розжига и выхода на максимальную конверсию;
3. Уникальный сплав ПдВ-5 создан для улавливающих сеток со специальными добавками, которые повышают их прочность и степень улавливания платины;
4. Стальные сетки с нанесенной платиной служат для значительного снижения вложений и потерь драгоценных металлов.

В контактном аппарате, если мы внедрим под платиновой катализаторной сеткой уловитель частиц платины, то это нам позволит

сделать процесс более экономически выгодным. Так как в данное время большинство частиц платины в процессе улетает, вместе с нитрозным газом. Остатки чистой платины на данный момент составляют 0,292 г, которые отправляются на вторичную переработку (согласно данным регламента цеха). Внедрение уловителя частиц платины позволит нам достичь увеличения платинового остатка, и увеличения степени конверсии одновременно с минимальными вложениями [21].

Существует проблема у фильтров тонкой очистки, заключается в том, что при эксплуатации картон сгорает и оседает на платиновой сетке при повышении температуры выше 100 °С и, тем самым приводит к её преждевременной регенерации. Последствия сгорания фильтров отражаются не только на картонной фильтрующей бумаге, но и на алюминиевых кассетах, которые расплавляются. Расплавленный алюминий всасывается в контактный аппарат и вместе с картоном и примесями оседает на платиновых сетках. С картонными фильтрами срок эксплуатации платиновых сеток 3-6 месяцев и подлежат регенерации [21].

Решение проблемы заключается в том, чтобы переделать конструкцию фильтров и заменить фильтрующий материал на более совершенный, не подлежащий сгоранию. Предлагаемое решение проблемы заключается в следующем: переделать конструкцию фильтров и заменить фильтрующий материал на более совершенный и не подлежащий сгоранию. Уберем алюминий и заменим на каркас из нержавеющей стали 12Х18Н10Т собранный электродуговой сваркой, состоящей из сегментов колец, полосок шириной 50 мм и заглушкой, которая приваривается к верхней части каркаса. При этом окна прохождения газообразного аммиака достаточно большого размера, что свидетельствует большой площади фильтрации.

Далее собираем кассету, которая наматывается сверху каркаса:

- 1) Нержавеющая сетка
- 2) Стекло волокно

3) Полотно иглопробивное из кремнеземного волокна ИППФ-КВ7-6 (у него температура применения от -100+1100 С°).

4) Стекло волокно

5) Нержавеющая сетка

После чего стягиваем эту кассету нержавеющей проволокой. Тем самым при эксплуатации данной конструкции решаются проблемы:

- со сгоранием материала и попадания на платиновую сетку вредных примесей;
- с расплавлением каркаса;
- улучшением фильтрация;
- расширением срока эксплуатации платиновых сеток от 6 до 12 месяцев.

При засорении иглопробивного волокна сетки платиновые просто прекращают горение, но не требуют регенерации. Достаточно заменить фильтр и дальше продолжить эксплуатацию агрегата в том же режиме. Отсюда следует, что этих плюсов достаточно для того, чтобы внедрить данную конструкцию очистки газообразного аммиака от вредных примесей. Согласно данным протокола №154 количественного химического анализа была определена массовая концентрация загрязнений аммиачно-воздушной «КуйбышевАзот» [22]. Результаты определения механических примесей с картонными фильтрами представлены в таблице №4

Руководством цеха №5 было принято решение внедрить разработку модернизированные фильтра тонкой очистки контактного аппарата (рассмотренного в выпускной работе) во время плановой регенерации на агрегате № 4 (17.05.20) в целях эксперимента.

17.05.20 г. агрегат был включен в работу с 18.05.20 числа начали производиться отборы проб, согласно графику аналитического контроля, на содержание механических примесей и загрязняющих веществ в аммиачно-воздушной смеси. Как показали данные собранные с 17.05.20 г. по 5.06.20

г. в таблице №5 загрязняющие вещества в аммиачно-воздушной смеси после фильтров тонкой очистки отсутствуют.

Стоит выделить материал фильтрации, который не энергоёмок в замене в отличие от предыдущего фильтра, на сборку фильтровальной бумаги которого уходило большее количество времени.

Таблица 4 – Результаты определения механических примесей в аммиачно-воздушной смеси с картонными фильтрами

| Массовая концентрация загрязнений, мг/м ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1 агр | | 2 агр | | 3 агр | | 4 агр | | 5 агр | | 6 агр | | 7 агр | | 8 агр | | 9 агр | | 10 агр | | 11 агр | |
| 5/1-2 | 5/1-2 | 5/2-1 | 5/2-2 | 5/3-1 | 5/3-2 | 5/4-1 | 5/4-2 | 5/5-1 | 5/5-2 | 5/6-1 | 5/6-2 | 5/7-1 | 5/7-2 | 5/8-1 | 5/8-2 | 5/9-1 | 5/9-2 | 5/10-1 | 5/10-2 | 5/11-1 | 5/11-2 |
| 1,1 | 0,4 | 1,8 | 0,4 | 0,4 | отс | 0,3 | 0,7 | 0,4 | 1,8 | отс | нет/тч | отс | 1,2 | 0,4 | 0,8 | 0,4 | 1,8 | нет/тч | 0,4 | 0,7 | 1,5 |

Таблица 5 – Результаты определения механических примесей в аммиачно-воздушной смеси с модернизированными фильтрами за промежуток времени с 17.05.20 по 5.06.20 г.

| Массовая концентрация загрязнений, мг/м ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1 агр | | 2 агр | | 3 агр | | 4 агр | | 5 агр | | 6 агр | | 7 агр | | 8 агр | | 9 агр | | 10 агр | | 11 агр | |
| 5/1-2 | 5/1-2 | 5/2-1 | 5/2-2 | 5/3-1 | 5/3-2 | 5/4-1 | 5/4-2 | 5/5-1 | 5/5-2 | 5/6-1 | 5/6-2 | 5/7-1 | 5/7-2 | 5/8-1 | 5/8-2 | 5/9-1 | 5/9-2 | 5/10-1 | 5/10-2 | 5/11-1 | 5/11-2 |
| 1,1 | 0,4 | 1,7 | 0,4 | 0,2 | 0,6 | отс | отс | 0,4 | 1,8 | 1,5 | 1,4 | 1,6 | 1,2 | 0,4 | 1,5 | 0,8 | 1,8 | 0,9 | 0,6 | 0,3 | 1,5 |

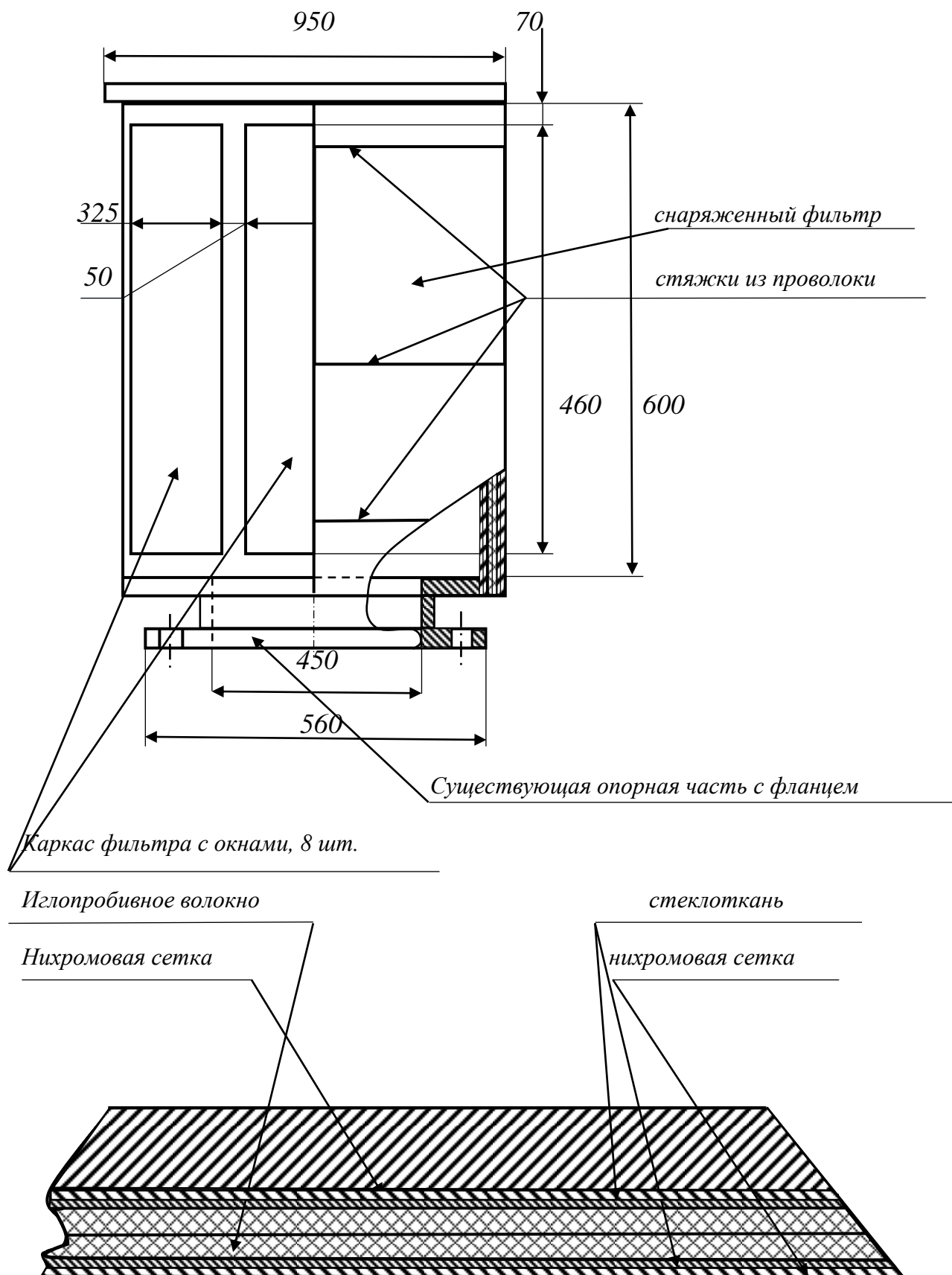
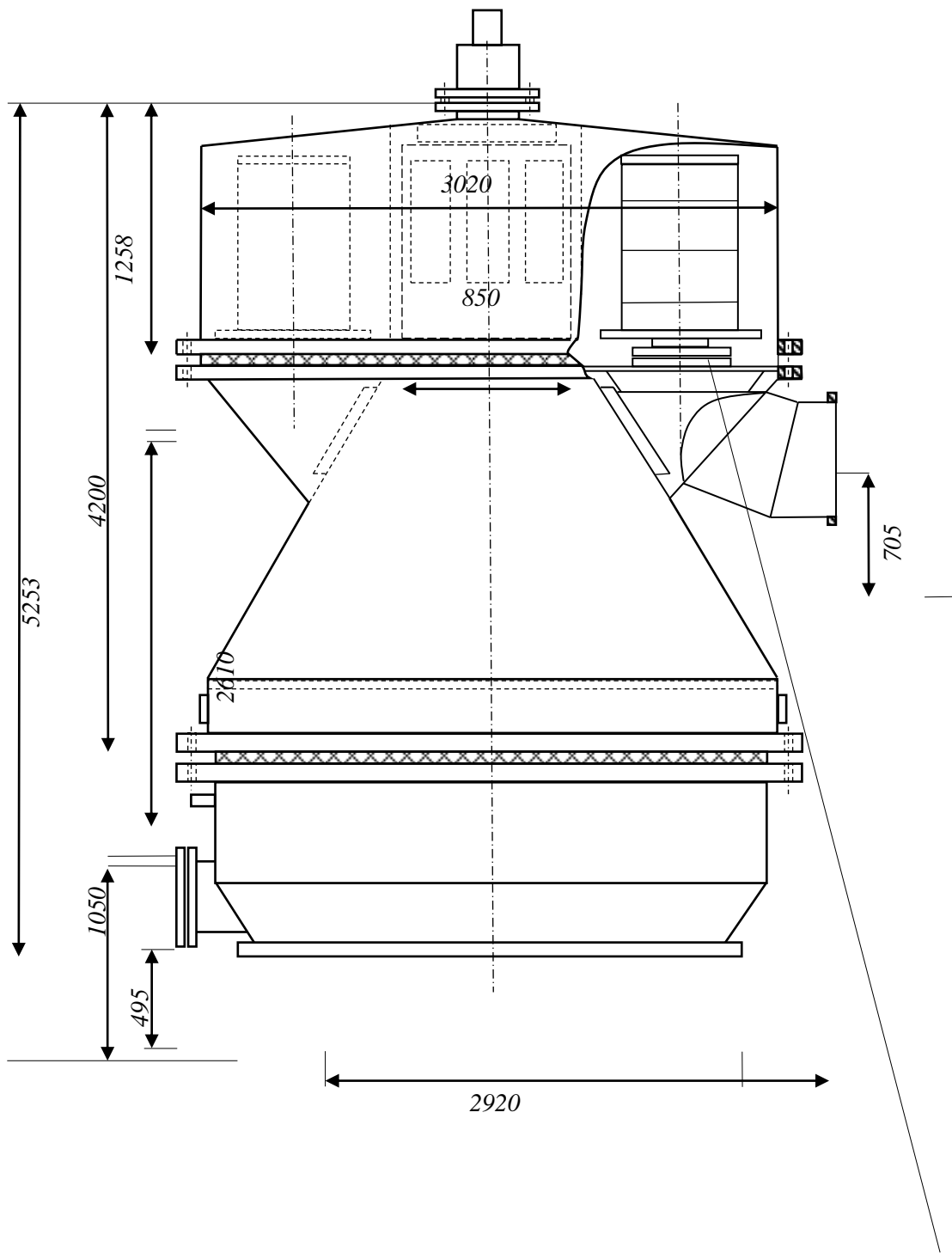


Рисунок 2 – Детали модернизированного фильтра тонкой очистки контактного аппарата. Материал каркаса – 12X18Н10Т



Модернизированный фильтр тонкой очистки

Рисунок 3 – Модернизированный контактный аппарат

3.1 Выводы по разделу

В данном разделе было предложено конструктивное решение по модернизации фильтров тонкой очистки контактного аппарата, с целью уменьшения энергозатрат по их замене и повышению чистоты фильтрации от загрязняющих веществ в аммиачно-воздушной смеси.

4. Расчетно-техническая часть

4.1 Расчет площади фильтрации тонкой очистки

Если фильтр предыдущего вида имел габаритные размеры:

Высота 600 мм, ширина 976 мм, составляющая его часть это 14 алюминиевых колец с фильтровальной бумагой между ними [23]. Площадь фильтрации одного фильтра составляет – 7,196 м² общее в 5 фильтрах составляет – 35,9 м². Диаметр колпака составляет 3020 мм.

Расчет площади фильтрующей части. Ширина внешняя 975 мм, внутренняя 530 мм.

$$S = \pi R^2 = 0,237 \cdot 3,14 = 0,734 \text{ м}^2 \text{ – внешняя часть,}$$

$$S = \pi R^2 = 0,070 \cdot 3,14 = 0,220 \text{ м}^2 \text{ – внутренняя часть,}$$

$$S = 0,734 \text{ м}^2 - 0,220 \text{ м}^2 = 0,514 \cdot 14 \text{ (шт.)} = 7,196 \text{ м}^2 \cdot 5 \text{ (фильтров)} = 35,9 \text{ м}^2.$$

Исходя из данных расчетов изготавливаем каркас, высоту оставляем такую же 600 мм, ширина – 950 мм. Вычисляем длину окружности фильтра по формуле:

$$C_{\text{окр}} = \pi D, C_{\text{окр}} = 3,14 \cdot 0,95 = 2,98 \text{ м,}$$

Берем 2 слоя иглопробивного волокна и 2 слоя стеклоткани то получаем в расчете площадь фильтрации:

$$S = (2,98 \text{ м} \cdot 4(\text{слоя})) \cdot 0,6 \text{ м} = 7,1 \text{ м}^2 \cdot 5 (\text{фильтров}) = 35,7 \text{ м}^2.$$

4.2 Материальный баланс окисления аммиака

Исходные данные:

Производительность агрегата: 120,150 т моногидрата в год
(кг/ч):15018,75

Выход (селективность) по окислению аммиака Π_k (выход оксида азота)
:0,96 в долях единицы

Выход по абсорбции Π_a (степень абсорбции оксидов азота): 98,5 в
долях единицы

Общий выход Π : 0,97 в долях единицы

Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси 11,2 %

Температура аммиачно-воздушной смеси 100 °С

1) Расход аммиака:

$$m_{\text{NH}_3} = 17 \text{ кг/кмоль}; m_{\text{NHO}_3} = 63 \text{ кг/кмоль},$$

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3} \cdot 13716}{m_{\text{NH}_3} \cdot \eta} = 4178.019 \text{ кг/ч},$$

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3} \cdot 22.4}{m_{\text{NH}_3}} = 5505.154 \text{ нм}^3/\text{ч}, \text{ (22,4 литра число Авогадро)}$$

2) Количество аммиачно-воздушной смеси, поступающей на окисление:

$$c_{\text{NH}_3 + \text{B}} = \frac{v_{\text{NH}_3} \cdot 100}{c_{\text{NH}_3}} = 49153,166 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

В этом количестве аммиачно-воздушной смеси содержится воздуха:

$$v_B = v(\text{NH}_3 + \text{B}) - v\text{NH}_3 = 43648,011 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

3) Состав воздуха, поступающего на окисление аммиака:

а) количество водяных паров:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{v_B \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{100} = 1996.347 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

б) количество кислорода:

$$v_{\text{O}_2} = (v_B - v_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot c_{\text{O}_2} = 8705.197 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где

c_{O_2} - содержание кислорода в атмосферном воздухе, равное 0,209
объемной доли

упругость водяных паров в воздухе при 31 °С и 100 % - ном
насыщении

(в н/м³): 4520

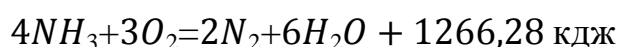
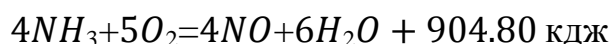
Следовательно,

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100 \cdot 4520}{98825} = 4.573,$$

в) количество азота:

$$\nu_{N_2} = \nu_B - (\nu_{H_2O} + \nu_{O_2}) = 32946.47 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

4) Состав нитрозных газов, образующихся в результате окисления аммиака. [24] Основные реакции, протекающие в контактном аппарате:



По условию, по первой реакции окисляется 94 % NH_3 , по второй 6 %. Состав нитрозных газов определяется стехиометрическими соотношениями в этих реакциях:

а) количество образующейся окиси азота (по первой реакции):

$$\nu_{NO} = \nu_{NH_3} \cdot \eta_k = 52875 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

б) количество образующего азота (по второй реакции):

$$\nu_{N_2} = 0.5 \cdot \nu_{NH_3} (1 - \eta_k) = 110 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

Всего азота в нитрозных газах $33056,57 \text{ нм}^3/\text{ч}$

в) количество образующихся водяных паров (по первой и второй реакциям)

$$\nu_{H_2O} = \frac{6}{4} \nu_{NH_3} = 1,5 \cdot \nu_{NH_3} = 8258 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

Всего получится водяных паров в нитрозных газах: 10254,079 нм³/ч

По первой реакции:

$$\nu_{O_2} = \frac{5}{4} \cdot \nu_{NH_3} \cdot \eta_k = 6606 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

По второй реакции:

$$\nu_{O_2} = \frac{3}{4} \cdot \nu_{NH_3} \cdot (1 - \eta_k) = 165 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

Всего кислорода в нитрозных газах: 1934 нм³/ч.

Таблица 6 – Свободный материальный баланс окисления аммиака

| Сводный материальный баланс окисления аммиака | | | | | |
|---|----------|--------------------|-------------|----------|--------------------|
| Приход | | | Расход | | |
| Компоненты | кг/ч | нм ³ /ч | Компоненты | кг/ч | нм ³ /ч |
| Аммиак | 4178,019 | 5505,155 | Окись азота | 7078,056 | 5284,948 |
| Воздух | | | | | |
| Кислород | 12436 | 8705,198 | Кислород | 2762,654 | 1934 |
| Азот | 41183,08 | 32946,47 | Азот | 41320,71 | 33056,57 |
| Пары воды | 1604,208 | 1996,347 | Пары воды | 8239,885 | 10254,08 |
| Итого влажного воздуха | 55223,29 | 43648,01 | Всего: | 59401,31 | 50529,46 |
| Всего: | 59401,31 | 49153,17 | | | |

4.3. Тепловой расчет окисления аммиака кислородом воздуха

| | |
|---|--|
| Исходные данные: | |
| Количество сжигаемого аммиака, mNH_3 | 2000 кг/ч или 86741,1 м ³ /ч |
| Количество воздуха, тв | 320741 кг/ч или 261829,4 м ³ /ч |
| Теплоемкость аммиака, cNH_3 | 2.16 Кдж/кг · град |
| Теплоемкость воздуха, св | 1,008 Кдж/кг · град |
| Расчетная температура поступающей в контактный аппарат аммиачно-воздушной смеси | 100 °С |

1) Тепло, выделяющееся при окислении аммиака по первой реакции

$$Q_1 = \frac{904800 \cdot \eta_k \cdot mNH_3}{4 \cdot 17.032} = 25499295.44 \text{ Кдж/ч,}$$

Где,

904800 Кдж/моль- теплота первой реакции

17,032 молекулярная масса аммиака

4 молекул аммиака в первой реакции

2) Тепло, выделяющееся при окислении аммиака по второй реакции

$$Q_2 = \frac{1266280 \cdot (1-\eta_k) \cdot mNH_3}{4 \cdot 17.032} = 1486942.226 \text{ Кдж/ч,}$$

Где,

1266280 Кдж/кмоль- теплота второй реакции

Общее количество выделявшегося тепла:

$$\sum Q = 26986238 \text{ Кдж/ч,}$$

Теоретическая температура на сетке:

$$t = \frac{\Sigma Q + \Sigma q}{m_{\text{н.г.}} \cdot c_{\text{н.г.}}} = 830,11509 \text{ } ^\circ\text{C},$$

Где,

Σq - тепло, приносимое с аммиачно-воздушной смесью, Кдж/ч

$m_{\text{н.г.}}$ - количество нитрозных газов, равное 59401,307 кг/ч

$c_{\text{н.г.}}$ – средняя теплоемкость нитрозных газов в интервале 0 - 900 °С

С, рассчитанная по теплоемкости отдельных компонентов, она равна

1,211702 Кдж/кг · град

$$q_{\text{NH}_3} = m_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot t_{\text{см}} = 432000 \text{ Кдж/ч},$$

$$q_{\text{в}} = m_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} \cdot t_{\text{см}} = 32330693 \text{ Кдж/ч или } 1,2253337 \text{ Кдж/кг} \cdot \text{град},$$

$$\Sigma q = q_{\text{NH}_3} + q_{\text{в}} = 32762693 \text{ Кдж/ч или } 1,1172881 \text{ Кдж/кг} \cdot \text{град}.$$

Температура газа на выходе из контактного аппарата: 805,212 °С

Принимается, что 3 % тепла теряется в окружающую среду.

Нитрозные газы из контактного аппарата с температурой 805,212 °С

поступают в котел-утилизатор, в котором образуют пар давлением 40 кг/с · см². Нитрозные газы при этом охлаждаются до 250 °С [25].

Количество тепла, поступающего в котел-утилизатор с нитрозными газами:

$$Q_1 = m_{\text{н.г.}} \cdot c_{\text{н.г.}} \cdot t_{\text{н}} = 57956465,6 \text{ Кдж/ч},$$

Количество тепла, уходящее с нитрозными газами:

$$Q_2 = m_{\text{н.г.}} \cdot c_{\text{н.г.}} \cdot t_{\text{к}} = 16220269,4 \text{ Кдж/ч},$$

Где,

$c_{\text{н.г.}}$ для температуры 250 °С 1,09225 Кдж/кг · град

Количество тепла, расходуемого на образование пара:

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 = 41736193.1 \text{ Кдж/ч},$$

Образуется перегретого пара давление $40 \text{ кг/с} \cdot \text{см}^2$ при $250 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$m_{\text{пара}} = \frac{Q_3}{2886-86} = 24224.2445 \text{ кг/ч},$$

где,

2805,6 энтальпия пара, Кдж/кг

1082,69 энтальпия питающей воды, Кдж/кг

Количество пара, получаемого на 1000 кг моногидрата HNO_3 4325.758 кг.

Таблица 7 – Свободный тепловой баланс окисления аммиака.

| Сводный тепловой баланс окисления аммиака | | | | | |
|--|----------|-------|---|-------------|-------|
| Приход | | | Расход | | |
| Тепло химической реакции | 26986238 | Кдж/ч | Тепло с уходящими нитрозными газами | 16220269,41 | Кдж/ч |
| Тепло вносимое аммиачно - воздушной смесью | 32762693 | Кдж/ч | Количество тепла необходимое для образования пара | 41736193,15 | Кдж/ч |
| Всего: | 59748930 | Кдж/ч | Всего: | 57956462,56 | Кдж/ч |

4.3 Выводы по разделу

В данном разделе, с целью определения оптимальных размеров площади фильтрации, были произведены расчеты модернизированного и первоначального фильтра тонкой очистки, а также проведен материальный расчет и расчет теплового баланса окисления аммиака в контактном аппарате.

Заключение

В представленной выпускной квалификационной работе рассмотрен процесс получения слабоазотной кислоты. Технология получения азотной кислоты предусматривает ее каталитическую реакцию аммиака с кислородом воздуха до окислов азота. При повышенных температурах от 820-890 °С [26].

В ходе работы были предложены модернизации контактного аппарата, в частности улучшение фильтрации аммиачно-воздушной смеси от механических примесей и ядов, путем внедрения улучшенных по конструктивным параметрам фильтров тонкой очистки, в результате эксперимента на агр. №4 (на производстве ПАО «КуйбышевАзот»), при периодичном отборе проб аналитического контроля механических примесей и загрязнений не выявлено. Площадь фильтрации по расчетам ничем не уступает фильтрам предыдущего образца, только в отличие от них не поддается сгоранию и не энергозатратны в обслуживании. Благодаря улучшенным фильтрам продолжительность работы без вынужденной регенерации возможно увеличить практически в 4 раза, то есть вместо 3 месяцев до 11 месяцев работы, что повышает производительность так как простой агрегата уменьшится. Рассчитаем, если производительность одного агрегата 5 т/час кислоты на выходе, а регенерация делается в среднем 3 суток, то потери с одной регенерации 360 т ($5\text{т} \cdot 24\text{ч} \cdot 3\text{сут.}$) кислоты. Если считать 4 регенерации за год, то это уже 1440 т потери кислоты. Аналогичных агрегатов на ПАО «КуйбышевАзот» 11 шт. это значит 15840 т. приблизительно недопроизводиться в процессе эксплуатации за год [27]. А с установкой добавочных сеток с платиновым напылением можно не только повысить конверсию агрегатов с 96 % примерно до 98 % конверсии аммиака, но и снизить себестоимость новых платиновых сеток за счет увеличения остатка платины после установленного пробега, что ведет к экономически выгодным перспективам данного предложения.

Список используемой литературы и список использованных источников

1. Атощенко В.И., Каргин С.И. «Технология азотной кислоты». Издательство «Химия», М.,1970. 494с.
2. Двухфазные потоки и вопросы теплообмена / [отв. ред. И. Т. Аладьев]. - Москва : Наука, 1970. - 159 с. : ил.
3. Афанасьев Н. Д. Процессы и аппараты химической технологии : учеб.-метод. пособие по выполнению курсового проекта / Н. Д. Афанасьев; ТГУ ; каф. "Машины и аппараты химических и пищевых производств и предприятий строит. материалов". - ТГУ. - Тольятти : ТГУ, 2007. - 20 с.
4. М. Бонне, Н.Д. Заичко, М.М. Караваев и др. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности: М.: Химия, 1985. - 400с.
5. Катализаторы в азотной промышленности./Под ред. Атощенко В.И. - Харьков: Вища шк., 1977. - 144 с.
6. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии:/ Н.И. Гельперин. – М.: Химия,1981. – 812 с.
7. Глинка Н.Л. Общая химия/ Под ред. В.А. Рабиновича. – Л.:Химия,1986.- 706с.
8. Голубятников В.А., Шувалов В.Р. «Автоматизация производственных процессов и УСУП в химической промышленности» [Учебник для химико-технологических техникумов]. М.: Химия, 1987. 52
9. Горина, Л.Н. Методические указания «Идентификация опасных и вредных производственных факторов». - Тольятти: ТГУ, 2002
10. «Основные процессы и аппараты химической технологии». Под ред. Ю.И. Дытнерского, - М.: Химия, 1983.348с.
11. Дытнерский Ю.И., Борисов Г.С. и др.Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1991.
12. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов; в 2-х кн./ Ю.И. Дытнерский. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 1995. - 400 с.: ил. - ISBN 5-7245-1006-5.

13. Иоффе И.Л. «Проектирование процессов и аппаратов химической промышленности». - Л.: Химия, 1991. 352с.
14. Касаткин А.Г. «Основные процессы и аппараты химической промышленности». - М.: Химия, 1971, 784с.
15. Крамерс Х., Вестертерп К. «Химические реакторы»
16. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е. Н. «Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности». Изд. 2-е, перер. И доп. Л.: Химия, 1974. 340с.
17. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология. - М.: Высш. шк., 1990. – 520 с.
18. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты: Учеб. Пособие для вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1970. - 496 с.
19. Ведерников М.И., Кобзев В.С., Рудой И.В., Технология соединений связанного азота. М.: Химия, 1967. 418с.
20. Chatfield C. The Analysis of Time Series: an Introduction, 4th ed. - Chapman and Hall, 1989. 242 p.
21. Lehmann, E. L. Nonparametrics: Statistical Methods Based on Ranks. San Francisco: McGraw Hill. 1985.
22. NUREG 0492. Fault Tree Handbook. U.S. Nuclear Regulatory Commission. Washington, 1981.-209 p.
23. Barringer H.P. Life Cycle Cost Tutorial. Fifth International Conference on Process Plant Reliability, Houston, Texas, 1996. 58 p.
24. Barringer H.P. Reliability of Critical Turbo/Compressor Equipment. Fifth International Conference on Process Plant Reliability, Houston, Texas, 1996. -25 p.
25. Справочник азотчика 2-е изд. Пераб. - М.: Химия,1986. - 512с.
26. Перлов Е.И., Багдасарян В.С. Оптимизация производства азотной кислоты. М.: Химия, 1983. - 208 с.

27. Регламент цеха по производству слабоазотной кислоты ПАО «Куйбышевазот», 2017.