

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

Институт инженерной и экологической безопасности

(наименование института полностью)

20.04.01 Техносферная безопасность

(код и наименование направления подготовки / специальности)

Управление промышленной безопасностью, охраной труда и окружающей среды
в нефтегазовом и химическом комплексах

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Исследование современных методов очистки хвостового газа от содержания NO_x
при производстве неконцентрированной азотной кислоты на базе агрегатов 1/3,5
и УКЛ – 7 – 76 ПАО «КуйбышевАзот»

Обучающийся

А. Э. Колесников

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент А. Н. Москалюк

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Консультант

к.э.н., доцент Т. Ю. Фрезе

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Содержание

Введение.....	3
Термины и определения	10
Перечень сокращений и обозначений.....	12
1 Анализ процессов очистки хвостового газа в действующем производстве ПАО «КуйбышевАзот».....	13
1.1 Анализ действующего процесса очистки хвостового газа	13
1.2 Анализ результатов производственного контроля процесса очистки хвостового газа. Перечень выявленных проблем, рисков для безопасной очистки хвостового газа	23
2 Методы и средства обеспечения безопасности при очистке хвостового газа	48
2.1 Анализ методов и средств обеспечения безопасности.....	48
2.2 Описание и возможность внедрения прогрессивных методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа..	53
3 Опытно – экспериментальная апробация предлагаемых решений по обеспечению безопасности при очистке хвостового газа.....	56
3.1 Технология (программа) внедрения методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа. Результаты внедрения новых методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа	56
3.2 Анализ и оценка эффективности внедрения предлагаемых методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа.....	61
Заключение	65
Список используемых источников.....	67
Приложение А Схема производства азотной кислоты УКЛ – 7 – 76	71
Приложение Б Схема производства азотной кислоты агрегата 1/3,5	72

Введение

Впервые получить оксиды азота с помощью контактного окисления аммиака на платиновом катализаторе получилось в 1828 году французскому химику Шарлю Фредерику Кульманну. К сожалению, из – за стоимости аммиака, это открытие не удалось использовать в коммерческих целях.

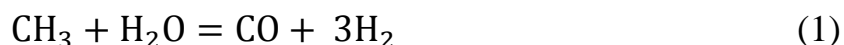
В 1901 году химик – физик Вильгельм Оствальд разработал принцип контактного окисления аммиака и создал условия для получения максимального выхода оксидов азота. Агрегаты для получения азотной кислоты впервые начали эксплуатировать в первом десятилетии XX века.

Немецкий инженер Фридрих Уде вместе с Вильгельмом Оствальдом спроектировали и построили первую пилотную установку для получения азотной кислоты в 1905 году по технологии конверсии аммиака в воздухе в присутствии катализатора.

В связи с ростом потребности в азотной кислоте, установки постоянно совершенствовались несмотря на то, что способ получения мало подвергся изменениям.

Основным производственным методом получения азотной кислоты в настоящее время является контактное окисление аммиака кислородом воздуха на платино – родиево – палладиевом катализаторе в виде сеток.

Аммиак получают паровой конверсией метана по реакции:



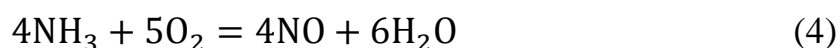
С последующей паровой конверсией монооксида углерода на железохромовых катализаторах:



Получение аммиака в результате взаимодействия H_2 и N_2 :



Неконцентрированную азотную кислоту получают окислением аммиака с образованием нитрозного газа, который абсорбируют водой:



Получение азотной кислоты возможно в современных модернизированных установках под монодавлением, либо под двумя стадиями давления. Технология с двумя стадиями давления отличается от технологии единого давления, проведением процесса окисления аммиака при среднем давлении, а абсорбцией нитрозного газа под повышенном давлении.

В таблице 1 причислены виды современных установок производства азотной кислоты.

Таблица 1 – Виды современных установок производства азотной кислоты

Типы установок	Контактное окисление	Абсорбция
Установка среднего давления	4 – 6 бар	4 – 6 бар
Установка высокого давления	7 – 12 бар	7 – 12 бар
Установка среднего – высокого давления	4 – 6 бар	10 – 14 бар

В настоящее время, по всему миру производится около 60 миллионов тон в год азотной кислоты. Около ~ 80% полученной HNO_3 используется в качестве сырья для производства азотосодержащих минеральных удобрений.

Использование азотной кислоты представлено на рисунке 1.



Рисунок 1 – Использование азотной кислоты

Получение неконцентрированной азотной кислоты производят в несколько стадий:

- фильтрация аммиака и воздуха от масла и механических примесей и приготовление аммиачно – воздушной смеси;
- контактное окисление газообразного аммиака на катализаторе из благородных металлов;
- охлаждение нитрозных газов в несколько этапов с использованием холодильников – конденсаторов;
- абсорбция нитрозного – газа с получением неконцентрированной азотной кислоты и отвод ее на склад или потребителю;
- очистка отходящих газов абсорбции и сброс в атмосферу;

Схема получения неконцентрированной азотной кислоты представлена на рисунке 2.

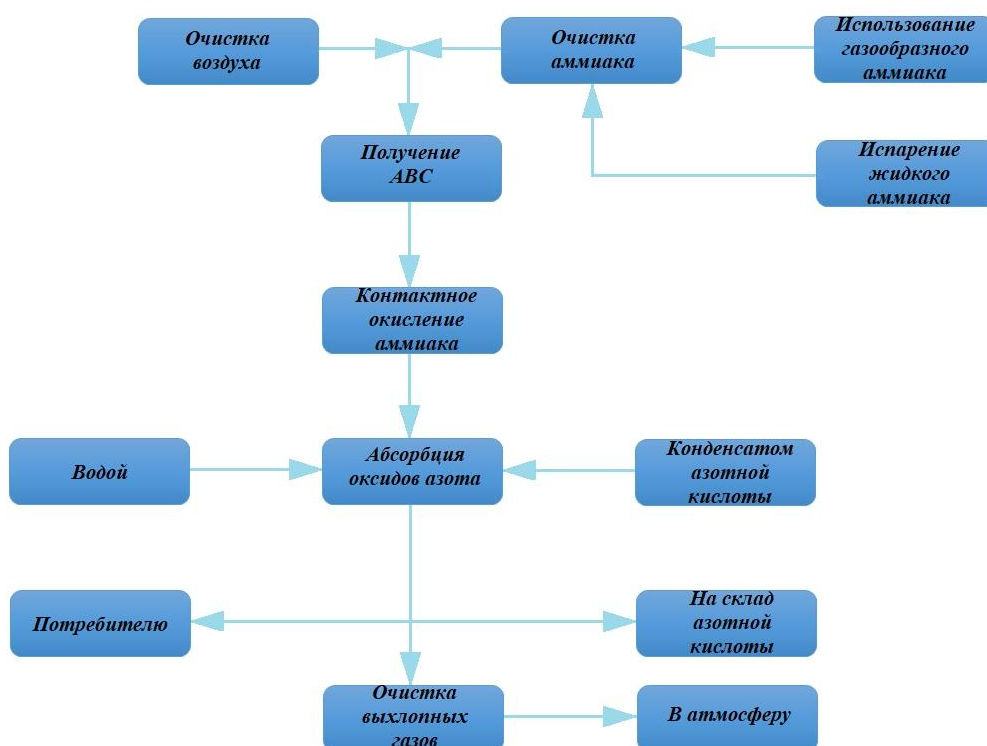


Рисунок 2 – Получение неконцентрированной азотной кислоты

Актуальность и научная значимость заключается в исследовании современных методов очистки хвостового газа от оксидов азота, выбрасываемые с выхлопными газами производства неконцентрированной азотной кислоты, оказывающие вредное воздействие на здоровье человека, животных и растительный мир путем антропогенного загрязнения атмосферы.

Объектом исследования является производство неконцентрированной азотной кислоты на базе агрегата 1/3,5 и УКЛ – 7 – 76 ПАО «КуйбышевАзот».

Предметом исследования являются современные методы очистки хвостового газа от NO_x в производстве неконцентрированной азотной кислоты.

Цель исследования – снижение содержания оксидов азота в выхлопных газах производства неконцентрированной азотной кислоты, путем применения современной двухступенчатой очистки на железо – цеолитном катализаторе.

Гипотеза исследования состоит в том, что использование современного метода очистки хвостового газа позволит:

- снизить содержание NO_x в выхлопных газах, путем восстановления до элементарного азота;
- производить очистку от N_2O , что невозможно при использовании действующего метода очистки;
- осуществлять процесс в одном аппарате, без риска взаимодействия с продуктом производства или потерей производительности агрегата;
- обеспечить экологическую безопасность производства, в соответствии с современными требованиями;

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- ознакомиться с технологической схемой и оборудованием узла селективной каталитической очистки на действующем производстве;
- проанализировать производственный контроль процесса селективной каталитической очистки;
- исследовать современные методы по уменьшению содержания оксидов азота в выхлопных газах производства.

Теоретико-методологическую основу исследования составили: труды отечественных и зарубежных ученых, стандарты и нормативно – техническая документация организации ПАО «КуйбышевАзот», научные публикации, учебные пособия по теме исследования, а также достаточно обширный практический опыт автора.

Базовыми для настоящего исследования явились также:

- метод определения объемной доли оксидов азота в очищенном хвостовом газе;
- параметры технологического процесса, оказывающие влияние на степень восстановления оксидов азота;
- степень взаимодействия газа – восстановителя с оксидами азота на катализаторе;

Методы исследования: теоретические методы (изучение нормативно – технической документации, наблюдение и сравнение, систематизация данных и анализ).

Опытно-экспериментальная база исследования: производство неконцентрированной азотной кислоты ПАО «КуйбышевАзот» цех № 5 Самарская область г. Тольятти.

Научная новизна исследования заключается в: снижении содержания оксидов азота в выхлопных газах производства неконцентрированной азотной кислоты с использованием двухступенчатой очистки на железо – цеолитном катализаторе.

Теоретическая значимость исследования:

- проанализирован действующий процесс очистки хвостового газа в производстве неконцентрированной азотной кислоты;
- предложен современный метод очистки хвостового газа от NO_x ;
- разработана технология (программа) внедрения двухступенчатой очистки.

Практическая значимость исследования заключается в том, что возможно значительно снизить количество оксидов азота в выхлопных газах производства неконцентрированной азотной кислоты при проведении процесса двухступенчатой очистки хвостового газа.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались широким списком литературных источников, связанных с темой магистерской диссертации и отражающие результаты известных российских и зарубежных ученых.

Личное участие автора состоит в выполнении теоретических и экспериментальных исследований, проводимых в рамках темы магистерской диссертации.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Методы, применяемые при очистке хвостового газа представлены в статье «Очистка хвостового газа в производстве азотной кислоты» научного журнала «Студенческий» издательства СибАК № 12 (224) от 10. 04. 2023 г.

На защиту выносятся: результаты исследования современных методов очистки хвостового газа от NO_x при производстве неконцентрированной азотной кислоты, заключающийся в двухступенчатой очистки хвостового газа от NO_x и N_2O на железо – цеолитном катализаторе;

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 3 глав (разделов), заключения, содержит 20 рисунков, 18 таблиц, список используемых источников, 2 приложения. Объем работы – 72 страницы.

Термины и определения

Катализатор – это вещество, ускоряющее реакцию, но не расходуемый при ней.

Конверсия – это процесс переработки газов с целью изменения состава начальной смеси.

Абсорбция – это процесс поглощение сорбата (газа) всем объемом сорбента (жидкостью).

Нитрозный газ – это газ, состоящий из оксидов азота (N_2 , NO, NO_2) водяных паров и кислорода.

Реактор – это аппарат, в котором происходят различные типы реакций (физические, химические, биологические и т.п.).

Смеситель – это устройство, предназначенное для приготовления смеси, путем смешения различных компонентов газов или жидкостей.

Цеолит – это минерал, состоящий из соединений кремния или алюминия, имеющий структуру ячейки.

Селективность – это показатель эффективности протекания реакции, показывающий отношение между требуемым продуктом (полученным) и продуктами участвующими в реакции.

Материальный баланс – это зависимость между количеством исходных веществ, вступивших в реакцию, готового продукта, образованных отходов и потерями в результате реакции.

Термопара – это устройство для измерения термоэлектрического эффекта, путем соединения нескольких проводков, состоящих из различных металлов, соединенных между собой.

Дозирование – это определенный объем компонента для образования готовой смеси.

Ионный обмен – это процесс, в результате которого ионы, имеющие определенный заряд взаимодействуют с ионитом, твердым веществом в результате адсорбции.

Реакция разложения – это процесс, вещество в котором делится на несколько новых веществ.

Реакция восстановления – это процесс, в котором компонент теряет в своей структуре кислород и (или) приобретает молекулы водорода.

Гидротермальный синтез – это процесс, в результате которого происходит получение химических соединений, путем физико – химических процессов с использованием водных растворов в закрытых системах.

Реагент Фентола – это соединение перекиси водорода с двухвалентным железом в качестве катализатора.

Возгонка – это процесс, в результате которого твердое вещество испаряется, а затем в результате конденсации, образуются кристаллы вещества исключая переход в жидкую фазу.

Сокращения

- УКЛ – унифицированная компактная линия;
- ГТТ 3М – газовая технологическая турбина (модифицированная);
- 1/3,5 – процесс получения азотной кислоты комбинированным методом;
- АВС – аммиачно – воздушная смесь;
- ГХП – газовые холодильники – промыватели;
- АВК – алюмованадиевый катализатор;
- ПДВ – предельно допустимый выброс;
- ТП – термоэлектрический преобразователь;
- ЦПУ – центральный пульт управления;
- КИПиА – контрольно – измерительные приборы и автоматика;
- ПАЗ – противоаварийная защита;
- ФАЗ – асинхронный двигатель с фазным ротором;
- РД – разгонный двигатель;
- АО – автоматическая остановка (процесса);
- ПДК_{м.р.} – максимально разовая концентрация вредного вещества;
- НЗ – нормально закрытый (тип исполнения клапана);
- ПУЭ – правила устройства электроустановок;
- СИЗ – средства индивидуальной защиты;
- НТД – нормативно – техническая документация.

1 Анализ процессов очистки хвостового газа в действующем производстве ПАО «КуйбышевАзот»

1.1 Анализ действующего процесса очистки хвостового газа

Производство неконцентрированной азотной кислоты на базе агрегата УКЛ – 7 – 76 состоит из следующих этапов (приложение А):

Атмосферный воздух поступает через воздухозаборную трубу на всас турбокомпрессора ГТТ – 3 М и проходит несколько этапов очистки от механических примесей в фильтре.

После фильтра, воздух поступает на первую ступень сжатия в осевой компрессор до 3 кгс/см^2 с повышением температуры до $170 \text{ }^\circ\text{C}$ и направляется в промежуточный воздухоохладитель.

Охлажденный воздух до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ поступает на вторую ступень сжатия в нагнетатель, где сжимается до 8 кгс/см^2 с повышением температуры не более $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Сжатый во второй ступени воздух, поступает в подогреватель воздуха, встроенный в окислитель, где нагревается до температуры от $160 \text{ }^\circ\text{C}$ до $230 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет тепла нитрозных газов.

Поток подогретого воздуха поступает в смеситель, где смешивается с газообразным аммиаком (после узла испарения жидкого аммиака). Образовавшаяся аммиачно – воздушная смесь с объемной долей аммиака до $10,7 \%$ направляется в контактный аппарат.

В контактном аппарате при температуре $890 - 910 \text{ }^\circ\text{C}$ на платино – родиево – палладиевом катализаторе происходит контактное окисление аммиака до оксидов азота.

Образовавшийся нитрозный газ (NO , N_2 , O_2 , H_2O) поступает в котел – утилизатор, в котором охлаждается до температуры $260 - 360 \text{ }^\circ\text{C}$.

Охлажденный поток нитрозного газа поступает в окислитель с фильтром для улавливания платины. В окислителе, происходит реакция окисления монооксида азота в диоксид азота с повышением температуры.

После окислителя, нитрозный газ охлаждается в 2 ступени до температуры не более 170 °С в титановых подогревателях и холодильниках – конденсаторах до 50 °С, с последующим поступлением в абсорбционную колонну.

Образовавшиеся на верхних тарелках азотная кислота, стекает вниз по тарелкам с увеличением концентрации и отводится на склад азотной кислоты.

Выходящие из абсорбционной колонны хвостовые газы с температурой до 35 °С и содержанием оксидов азота не более 0,11 % объемных, кислорода не менее 1,7 % объемных, после отделения от влаги в центробежном сепараторе, проходят рекуперативный подогрев в две ступени в титановых подогревателях до температуры 120 – 180 °С.

Подогретые хвостовые газ перед поступлением в реактор, смешиваются с газообразным аммиаком с узла подачи газообразного аммиака на контактное окисление, в смесителе, встроенном в трубопровод хвостового газа [3].

Схема очистки от NO_x на базе агрегата УКЛ – 7 – 76 представлена на рисунке 3.

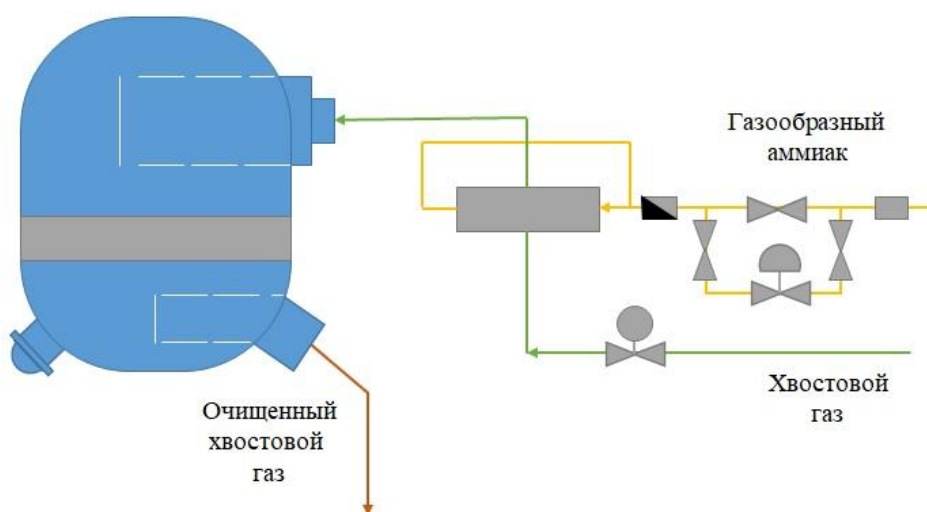


Рисунок 3 – Схема очистки от NO_x на базе агрегата УКЛ – 7 – 76

Общим потоком, смешанные газы поступают в реактор селективной каталитической очистки, где на алюмо – ванадиевом катализаторе происходит процесс восстановления оксидов азота до остаточной объемной доли в газе не более 0,005 % объемных.

Производство неконцентрированной азотной кислоты на базе агрегата 1/3,5 состоит из следующих этапов (приложение Б):

Воздух забирается из атмосферы через агрегатную воздухозаборную трубу и проходит фильтр очистки воздуха. После очистки в фильтре, воздух поступает на всас газодувки, где смешивается с газообразным аммиаком.

Полученная аммиачно – воздушная смесь поступает в подогреватель АВС, где подогревается нитрозным газом до температуры не более 100 °С.

Подогретая АВС фильтруется в фильтрах, расположенных в верхнем конусе контактного – аппарата. После очистки АВС поступает в контактный аппарат, где происходит контактное окисление аммиака с образованием нитрозного газа при температуре 780 – 840 °С.

Образовавшиеся нитрозные газы поступают в прямоточный котел – утилизатор, где охлаждаются питательной водой до температуры 150 – 255 °С.

Охлажденные нитрозные газы поступают в газовые холодильники – промыватели, где охлаждаются и промываются от аммонийных солей.

После ГХП, нитрозные газы поступают в турбокомпрессор, где сжимаются до давления 2,5 – 3,2 кгс/см².

Сжатые нитрозные газы с температурой 250 – 280 °С направляются в окислитель для окисления оксида азота в диоксид азота.

После окислителя, нитрозные газы поступают в два последовательно включенных подогревателя хвостового газа, в котором охлаждаются до температуры 120 – 130 °С и направляются в абсорбционную колонну.

Хвостовые газы с содержанием оксидов азота до 0,16 % объемных и температурой до 35 °С после абсорбционной колонны поступают в подогреватели хвостового газа, где подогреваются нитрозным газом.

Подогретые хвостовые газы смешиваются с газообразным аммиаком из заводского коллектора в смесителе [1].

Смесь отходящих газов и аммиака поступает в реактор, где на слое алюмо – ванадиевого катализатора происходит процесс восстановления оксидов азота.

Схема очистки на базе агрегата 1/3,5 представлена на рисунке 4.

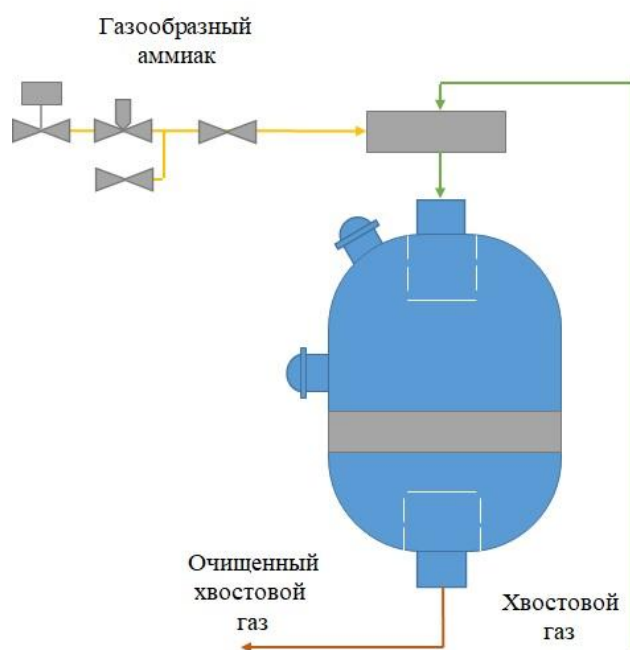


Рисунок 4 – Схема очистки на базе агрегата 1/3,5

В качестве катализатора селективного восстановления оксидов азота применяют алюмованадиевый катализатор АВК – 10. Катализатор представляет собой оксид ванадия, нанесенный на поверхность активного оксида алюминия. Не горюч, не взрывоопасен, не обладает выраженной токсичностью, относится ко 2 классу опасности по степени воздействия на организм [14].

В лабораторных условиях при температуре 240 – 280 °С степень восстановления оксидов азота на катализаторе достигает 100 %.

На рисунке 5 представлен катализатор АВК перед загрузкой в реактор.



Рисунок 5 – Катализатор АВК перед загрузкой в реактор

В промышленных условиях степень восстановления оксидов азота варьируется от 96 до 98,5 %, что связано со снижением активности катализатора во время эксплуатации. Время пробега катализатора в промышленных условиях составляет от 2 до 5 лет, за этот период остаточное содержание оксидов азота в очищенном хвостовом газе увеличивается [17].

На рисунке 6 представлен катализатор АВК после использования в процессе очистки.



Рисунок 6 – Катализатор АВК после использования в процессе очистки

Катализатор выпускается в виде гранул, которые позволяют создать равномерную уплотнительную загрузку, улучшающую процессы тепло – и

массопереноса в реакторе, обеспечивая повышенную эффективность очистки.

Состав катализатора в массовых долях: 85,5 % – оксид алюминия, 13,5 % – оксид ванадия, 1,0 % – оксид марганца. Насыпная плотность 0,5 – 0,65 кг/дм³, размер гранул 5 +/- 1 мм.

Реакторы каталитической очистки имеют различные конструктивные варианты: полочные, радиальные и батарейного типа. Расположение реактора возможно в вертикальном и горизонтальном положении, а также варианты конструкций, состоящие из двух вертикальных сочлененных корпусов.

Сравнение показало, что вертикальные реакторы полочного и радиального типа менее громоздки и сложные. Реакторы полочного типа требует меньшей загрузки катализатора, но возникают трудности с загрузкой и разгрузкой катализатора в аппарат, а также возможно неравномерное распределение потока хвостового газа при неодинаковой высоте засыпанного слоя [15].

Реактор селективной каталитической очистки в производстве ПАО «КуйбышевАзот» представляет собой вертикальную цельносварную емкость с полусферическими днищами.

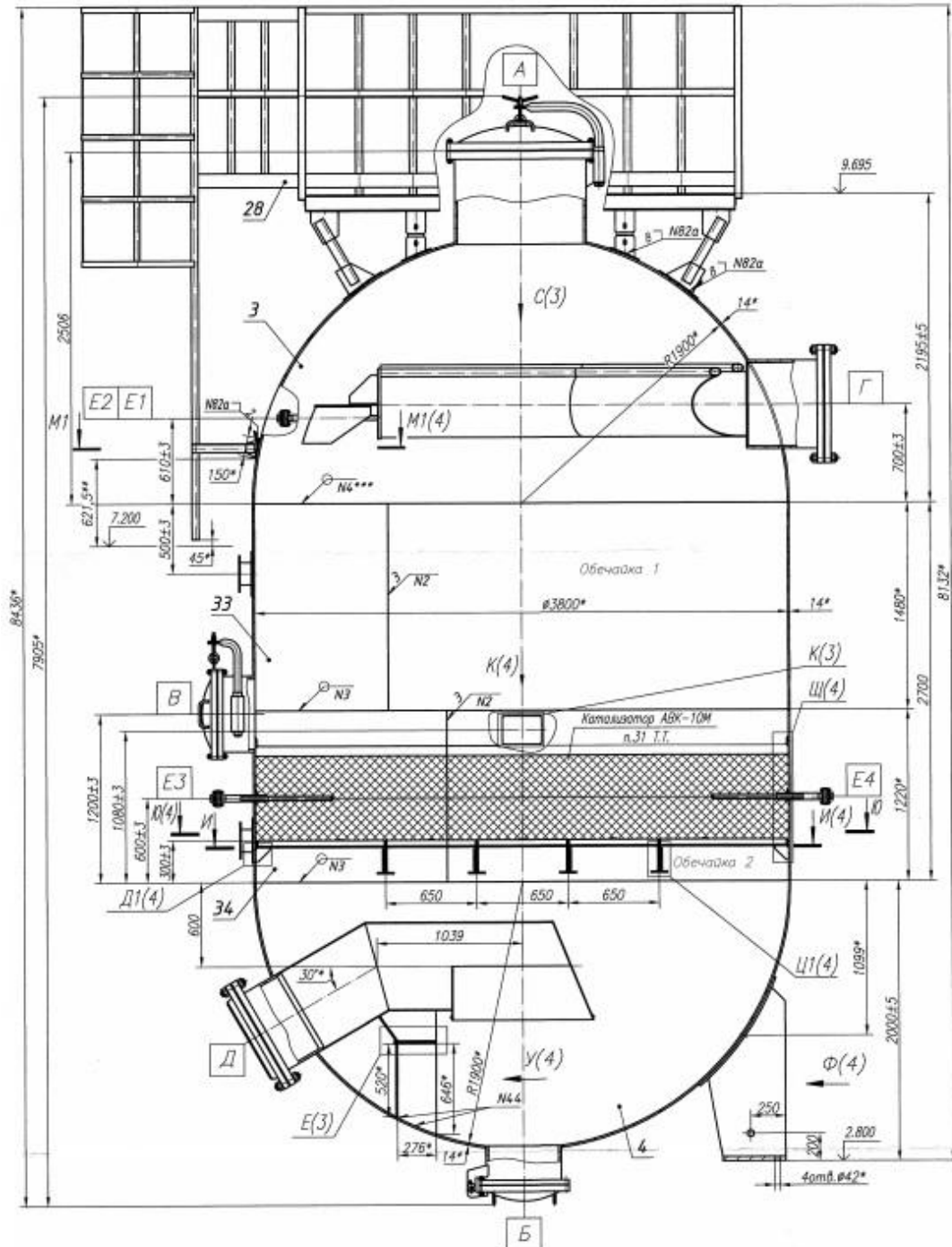
Технические характеристики реактора агрегата УКЛ – 7 – 76 и 1/3,5 представлены в таблице 2.

Таблица № 2 – Технические характеристики реактора селективной каталитической очистки агрегата УКЛ – 7 – 76 и 1/3,5

Характеристика		УКЛ – 7 – 76	Агрегат 1/3,5
Диаметр		3800 мм	2200 мм
Высота		7235 мм	3900 мм
Объем		60 м ³	
Среда	Вход	Хвостовой газ	Хвостовой газ
	Выход	Очищенный хвостовой газ	Очищенный хвостовой газ
Количество загружаемого катализатора		~ 4 т.	~ 2,8 т.

Аппарат устанавливается на опорах, снабженный необходимым числом технологических штуцеров.

Реактор селективной каталитической очистки агрегата УКЛ – 7 – 76 представлен на рисунке 7.



Штуцеры: А, Б, В – люк, Г – вход хвостового газа, Д – выход очищенного хвостового газа.

Рисунок 7 – Реактор селективной каталитической очистки
на агрегате УКЛ – 7 – 76

Смеситель предназначен для интенсивного смешения отходящих газов абсорбции с газообразным аммиаком. Аппарат представляет собой барботёр, состоящий из 18 трубок диаметром 10 мм., диаметр смесителя 500 мм.

В процессе эксплуатации возникает снижение степени очистки хвостового газа, связанное с проскоком неочищенного хвостового газа минуя слой катализатора.

Техническим решением является установка уплотнительного кольца, предотвращающее проскок оксидов азота минуя слой алюмованадиевого катализатора.

На рисунке 8 представлен пример использования уплотнительного кольца в реакторе селективной каталитической очистки.

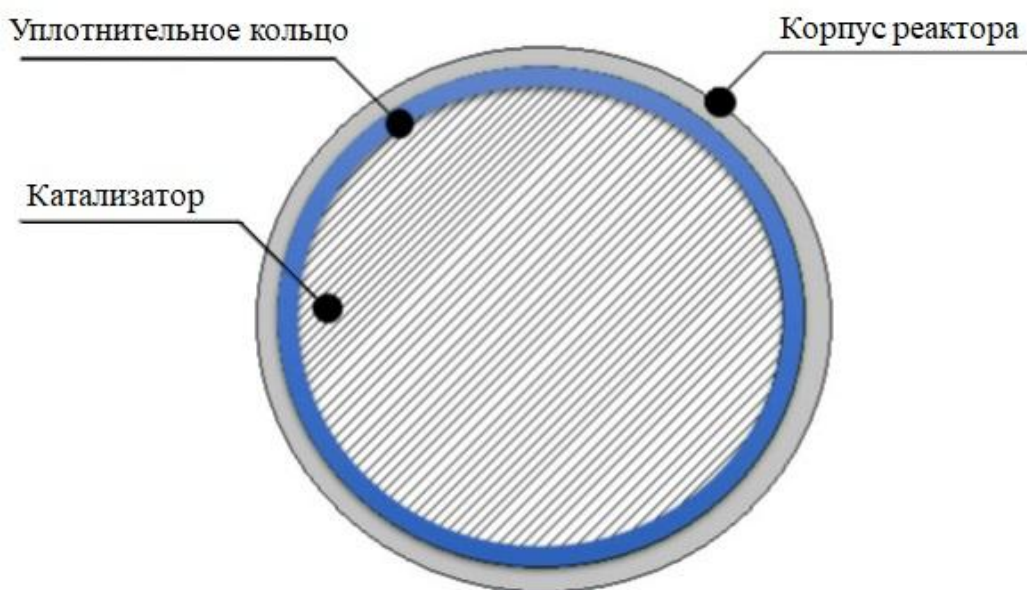


Рисунок 8 – Использование уплотнительного кольца
в реакторе селективной каталитической очистки

Во время пусков, аварийных остановок агрегата по производству азотной кислоты происходит резкое изменение давления в технологическом тракте агрегата, что может привести к просадке слоя катализатора в реакторе

селективной каталитической очистки. Уплотнительное кольцо укладывается по верх катализатора в притык к стенкам аппарата.

Нормы, установленные на выбросы вредных веществ в атмосферу представлены в таблице 3, материальный баланс агрегата УКЛ – 7 – 76 представлен в таблице 4.

Таблица 3 – Нормы, установленные на выбросы вредных веществ в атмосферу

Наименование вещества	Регламентные				Санитарные (ПДВ) при н.у.	
	% об.		ppm		мг/м ³	г/с
	1/3,5	УКЛ	1/3,5	УКЛ	Общий выброс с выхлопной трубы	
NO						
NO ₂						
NO _x	0,006	0,005	60	50		
NH ₃	0,012	0,009	120	90	144,3	16,39
CO		0,01		100	37,86	4,3
NO(приведенные)					22,4	2,54
NO ₂ (приведенные)					91,46	10,38

Таблица 4 – Материальный баланс агрегата УКЛ – 7 – 76

Приход					
Вещество	м ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NH ₃	57,69779	0,106962	44,56	0,065297	2,621176
NO	45,23504	0,083858	60,624	0,088837	2,0208
NO ₂	10,16667	0,018847	15,616	0,022883	0,339478
O ₂	1524,229	2,825656	2341,216	3,430766	73,163
N ₂	52304,82	96,96403	65433,33	95,88454	2336,905
H ₂ O	0,347073	0,000643	346,448	0,507677	19,24711
Всего:	53942,49	100	68241,79	100	2434,296
Расход					
NH ₃	7,520394	0,013958	5,808	0,008511	0,341647
NO	-	-	-	-	-
NO ₂	3,552083	0,006593	5,456	0,007995	0,118609
O ₂	1513,135	2,80835	2324,176	3,405796	72,6305
N ₂	52355,26	97,17034	65496,43	95,97701	2339,158
H ₂ O	0,410659	0,000762	409,92	0,600688	22,77333
Всего:	53879,88	100	68241,79	100	2435,022

На рисунке 9 представлена схема материальных потоков агрегата УКЛ.

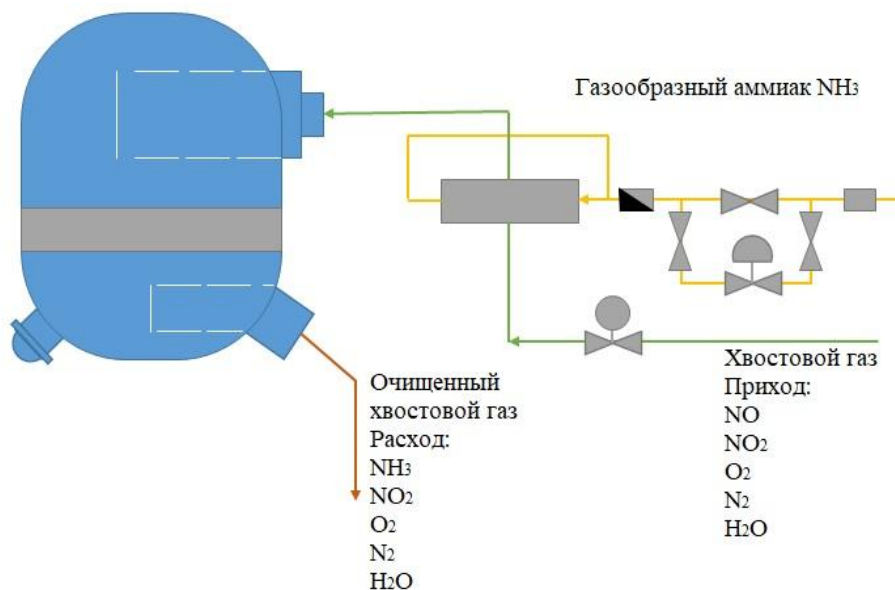


Рисунок 9 – Схема материальных потоков агрегата УКЛ

На рисунке 10 представлена схема материальных потоков агрегата 1/3,5.

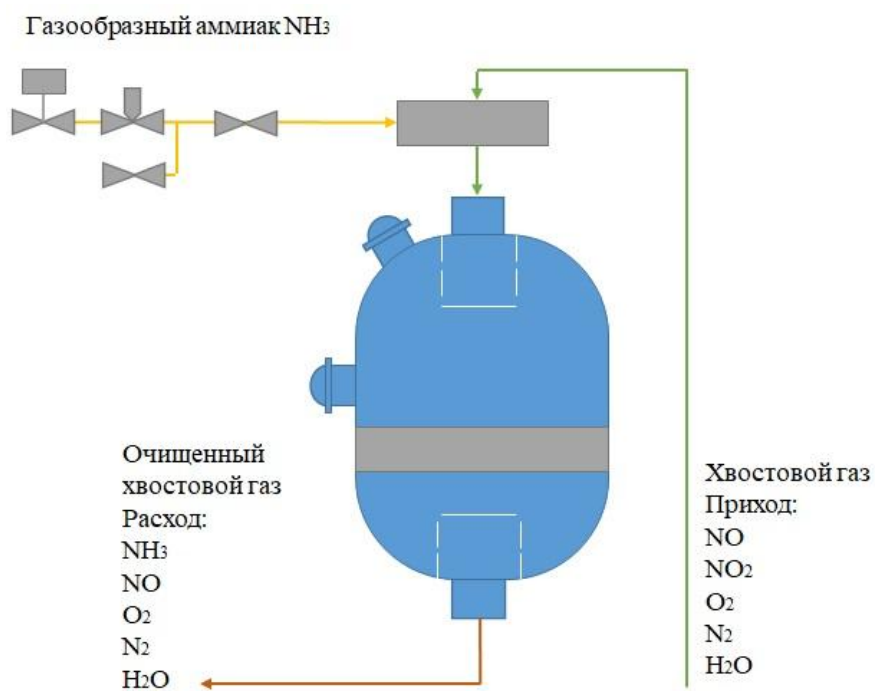


Рисунок 10 – Схема материальных потоков агрегата 1/3,5

Материальный баланс агрегата 1/3,5 представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Материальный баланс агрегата 1/3,5

Приход					
Вещество	м3/ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NH ₃	27,60585	0,164842	21,32	0,100117	1,254118
NO	23,66811	0,141328	31,72	0,148955	1,057333
NO ₂	4,739583	0,028301	7,28	0,034186	0,158261
O ₂	474,6354	2,834171	729,04	3,42352	22,7825
N ₂	16216,02	96,83005	20286,24	95,26275	724,5086
H ₂ O	0,219836	0,001313	219,44	1,030475	12,19111
Всего:	16746,89	100	21295,04	100	761,9519
Расход					
Вещество	м3/ч	об. %	кг/ч	мас. %	кмоль/ч
NH ₃	2,693254	0,016112	2,08	0,009767	0,122353
NO	1,707208	0,010213	2,288	0,010744	0,076267
NO ₂	-	-	-	-	-
O ₂	470,2344	2,813036	722,28	3,391743	22,57125
N ₂	16241,37	97,15914	20317,96	95,41077	725,6414
H ₂ O	0,251092	0,001502	250,64	1,176976	13,92444
Всего:	16716,26	100	21295,25	100	762,3357

Материальный баланс позволяет оценить правильность организации технологического процесса.

1.2 Анализ результатов производственного контроля процесса очистки хвостового газа. Перечень выявленных проблем, рисков для безопасной очистки хвостового газа.

Оперативное управление технологическим процессом осуществляется с помощью распределительной системы управления YOKOGAWA CENTUM CS –3000.

Система обеспечивает выполнение следующих основных функций:

– реализация алгоритмов защит и блокировок;

- управление технологическим режимом в реальном масштабе времени, предотвращение аварийных ситуаций;
- регистрация аварийных ситуаций;
- сигнализация срабатывание защит;
- самодиагностика системы, выдача сообщений по отказам и предотвращение их последствий;
- постоянный мониторинг, регистрация и архивация событий;
- вывод данных на печать;
- надежная защита собственных баз данных и программного обеспечения от несанкционированного доступа, от разрушения при аварийных ситуациях;
- автоматизированная передача данных в общезаводскую сеть;

В таблице 6 приведена характеристика применяемых средств КИПиА узла селективной каталитической очистки.

Таблица № 6 – Характеристика средств КИПиА узла селективной каталитической очистки.

Наименование прибора	Класс точности прибора	Шкала прибора
Вихревой расходомер DY015	0,5	0 – 100 м ³ /ч
Термопара ТП – 2088	0,1	0 – 400 °С
PCY «YOKOGAWA» CENTUM VP	0,3	0 – 400 °С

Схемой автоматизации узла селективной каталитической очистки предусмотрено:

- регулирование расхода газообразного аммиака, подаваемого в реактор селективной каталитической очистки хвостового газа регулирующим клапаном в исполнении «нормально закрытый»;
- контроль температуры хвостового газа на входе в реактор селективной каталитической очистки с помощью термопары ТП – 2088 с выводом показаний на ЦПУ;

– контроль температуры очищенного хвостового газа на выходе из реактора селективной каталитической очистки с помощью термопары ТП – 2088 с выводом показаний на ЦПУ.

Запись показаний осуществляется ежечасно оператором дистанционного пульта управления в рапорт.

Системы ПАЗ должны обеспечивать защиту персонала, технологического оборудования и окружающей среды в случае возникновения на управляемом объекте нештатной ситуации, развитие которой может привести к аварии.

К системам ПАЗ относятся технические устройства и системы, обеспечивающие:

– автоматическую предаварийную сигнализацию, информирующую оператора (аппаратчика) о потенциально опасных изменениях, произошедших на объекте или в системе ПАЗ;

– ввод в действие противоаварийных мероприятий (остановка технологического процесса, перевод оборудования в безопасное состояние).

В систему ПАЗ входят следующие элементы, задействованные в исполнении функций сигнализации и блокировок:

- датчики КИПиА;
- линии связи;
- преобразователи и барьеры искрозащиты;
- логические релейные схемы автоматики;
- микропроцессорные контроллеры, реализующие измерение параметра и логическую схему срабатывания системы ПАЗ;
- электрические цепи управления и индикации состояния исполнительных механизмов;
- исполнительные устройства систем ПАЗ (сигнальные лампы, указательные реле – блинкер, электропневматический клапан, магнитный пускатель и др.);
- запорная регулирующая арматура.

Все устройства ПАЗ, предусмотренные проектной документацией и технологическим регламентом для действующего оборудования, должны быть постоянно включены в работу.

Для непрерывных технологических процессов по письменному разрешению допускается отключение защит (единовременно не более одного параметра) только в дневную смену либо при проведении работ в ночную смену.

Технологическому персоналу допускается производить отключение отдельных приборов и систем ПАЗ на периоды пуска, остановки и переключений технологических режимов.

Параметры, непосредственно определяющие взрывоопасность процесса, за которым необходимо вести особое наблюдение при ведении нормального технологического режима представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры, определяющие взрывоопасность процесса

Наименование параметра	Единица измерения	Значение параметра ПАЗ	ПАЗ
Соотношение «аммиак – воздух» поз. 1,2FFIRCS ^H A ^H – 201; 21,22 FFIS ^H A ^{HH} 201	%	11,7	Остановка технологии
Давление газообразного аммиака после испарителя поз. PIRCS _L A _L – 210, 20PICS _L A _{LL} 210	МПа (кгс/см ²)	0,73 (7,3)	Остановка технологии
Температура аммиачно – воздушной смеси после смесителя поз. TIRS ^H A ^H – 227, 20TIS ^H A ^{HH} 227	°С	270	Остановка технологии
Температура газообразного аммиака после подогревателя TIRCS _L A _L – 211, 20TIS _L A _{LL} 211	°С	70	Остановка технологии
Уровень воды в котле – утилизаторе нитрозных газов 1,2LIRCS _L A _L ^H – 212, 21LIS _L A _L 212	мм	160 ниже условно «0»	Остановка технологии
Температура под сетками контактного аппарата поз. 1,2,3TIRS ^H A ^H – 258; 21,22,23 TIS ^H A ^{HH} 258;	°С	950	Остановка технологии
Давление воздуха КИПиА поз. PIRS _L A _L – 422; 20,21 PIS _L A _L 222	МПа (кгс/см ²)	0,3 (3,0)	Остановка технологии

Продолжение таблицы 7

Наименование параметра	Единица измерения	Значение параметра ПАЗ	ПАЗ
Осовой сдвиг ротора нагнетателя поз. М-101 1,2PIRS ^H A ^H – 118	МПа (кгс/см ²)	0,4 (4,0)	Остановка турбины
Осовой сдвиг ротора нагнетателя поз. М-101/2 21,22 YIS ^H A ^H 118	мм	1	Остановка турбины
Осовой сдвиг ротора турбины поз. М-101 1,2PIRS ^H A ^H – 117;	МПа (кгс/см ²)	0,4 (4,0)	Остановка турбины
Осовой сдвиг ротора турбины поз. М-101; 21,22YIS ^H A ^H 117	мм	1	Остановка турбины
Давление масла в системе предельной смазки поз. PIRS ^H LA ^H L – 111; 20,21PIS ^H LLA ^H L111	МПа (кгс/см ²)	0,04 (0,4)	Остановка турбины
Давления воздуха за осевым компрессором (помпаж.) поз. PIRS ^H LA ^H L – 115, 20PIS ^H LLA ^H L115	МПа (кгс/см ²)	0,15 (1,5)	Остановка турбины
Температура подшипников турбины поз. 1,2TIRS ^H A ^H – 128/4, TIRS ^H A ^H – 128/5,6; 21,22TIS ^H A ^{HH} 128-4; 20TIS ^H A ^{HH} 128-5,6	°С	80	Остановка турбины
Температура подшипников редуктора поз. TIRS ^H A ^H – 127/1,2,3,4,5,6,7,8; 20TIS ^H A ^{HH} 127-1,2,3,4,5,6,7,8	°С	80	Остановка турбины
Температура подшипников нагнетателя поз. TIRS ^H A ^H – 128/1,2,3; 20TIS ^H A ^{HH} 128-1,2; 21TIS ^H A ^{HH} 128-1,	°С	80	Остановка турбины
Температура подшипников разгонного двигателя М-101 ^Д и воздуха на охлаждение поз. 127 TIRS ^H A ^H – 9,10,11	°С	80	Остановка турбины
Подшипники разгонного двигателя М-101 ^Д /2 20TIS ^H A ^{HH} 127-9,10	°С	90	Остановка турбины
Температура обмотка статора разгонного двигателя М-101 ^Д /2 поз. 21-26TIS ^H A ^{HH} 130	°С	160	Остановка турбины
Давление масла предельной защиты поз. PIRS ^H LA ^L – 110; 20,21 PIS ^H LLA ^L 110	МПа (кгс/см ²)	0,3 (3,0)	Остановка турбины
Частота вращения ротора турбины поз. М-101: РСУ «YOKOGAWA» CENTUM VP SIRCS ^H LA ^H L – 170/1,2,3	мин ⁻¹	5400	Остановка турбины

Продолжение таблицы 7

Наименование параметра	Единица измерения	Значение параметра ПАЗ	ПАЗ
Частота вращения ротора турбины поз. М-101/2 поз. 21,22,23 SIS ^{HA} _L ^{HH} 170,	мин ⁻¹	5300	Остановка турбины
Погасание факела в камере сгорания турбины 1,2 BIRS _L A _L – 144; 21,22 BS _L A _{LL} ^H 144	Наличие факела	Отсутствие факела	Остановка турбины
Температура хвостовых газов перед турбиной поз. 1,2 TIRS ^{HA} _L ^H – 125; 21 TIS ^{HA} _L ^{HH} 125	°С	740	Остановка турбины
Давление природного газа перед стопорным клапаном поз. PIRS _L A _L – 113; 20,21 PIS _L A _{LL} 113	МПа (кгс/см ²)	0,7 (7,0)	Остановка турбины

При снятии средств контроля, управления и ПАЗ, должна производиться незамедлительная замена снятых средств на идентичные по всем параметрам.

При приеме и сдаче смены, технологический персонал производит опробование световой и звуковой сигнализации, проверяет включенное состояние систем ПАЗ, результаты осмотра заносятся в рапорт по рабочему месту.

При срабатывании блокировки и защиты турбокомпрессорной части происходит автоматическое:

- открытие отсекателя на линии сброса газообразного аммиака в атмосферу;
- закрытие предстопорного отсекателя на линии природного газа в камеру сгорания;
- закрытие стопорного отсекателя на линии природного газа в камеру сгорания;
- закрытие отсекателя на линии природного газа на дежурную горелку;
- открытие отсекателя «свечи» на линии природного газа в атмосферу;
- закрытие отсекателя на линии подачи природного газа на дежурную горелку;
- открытие электрозадвижки на линии выхлопа хвостового газа в атмосферу после абсорбционной колонны;

- открытие противопомпажного клапана на линии сброса воздуха в атмосферу после компрессора ГТТ – 3 М;
- открытие отсекаателя на сливе масла предельной защиты и открытие байпасного клапана;
- включение пускового двигателя ФАЗ – 800/РД 2;
- закрытие регулирующих клапанов подачи природного газа в камеру сгорания;
- открытие перепускного клапана на линии воздуха в камеру сгорания;
- открытие электрозадвижки на линии воздуха в камеру сгорания.

При срабатывании блокировки и защиты технологической части происходит автоматическое:

- открытие отсекаателя на линии сброса газообразного аммиака в атмосферу;
- закрытие первого и второго по ходу отсекаателя на линии газообразного аммиака;
- закрытие электрозадвижки на линии газообразного аммиака в смеситель;
- открытие электрозадвижки на линии газообразного аммиака в заводскую сеть;

На рисунке № 11 показана система срабатывания ПАЗ.

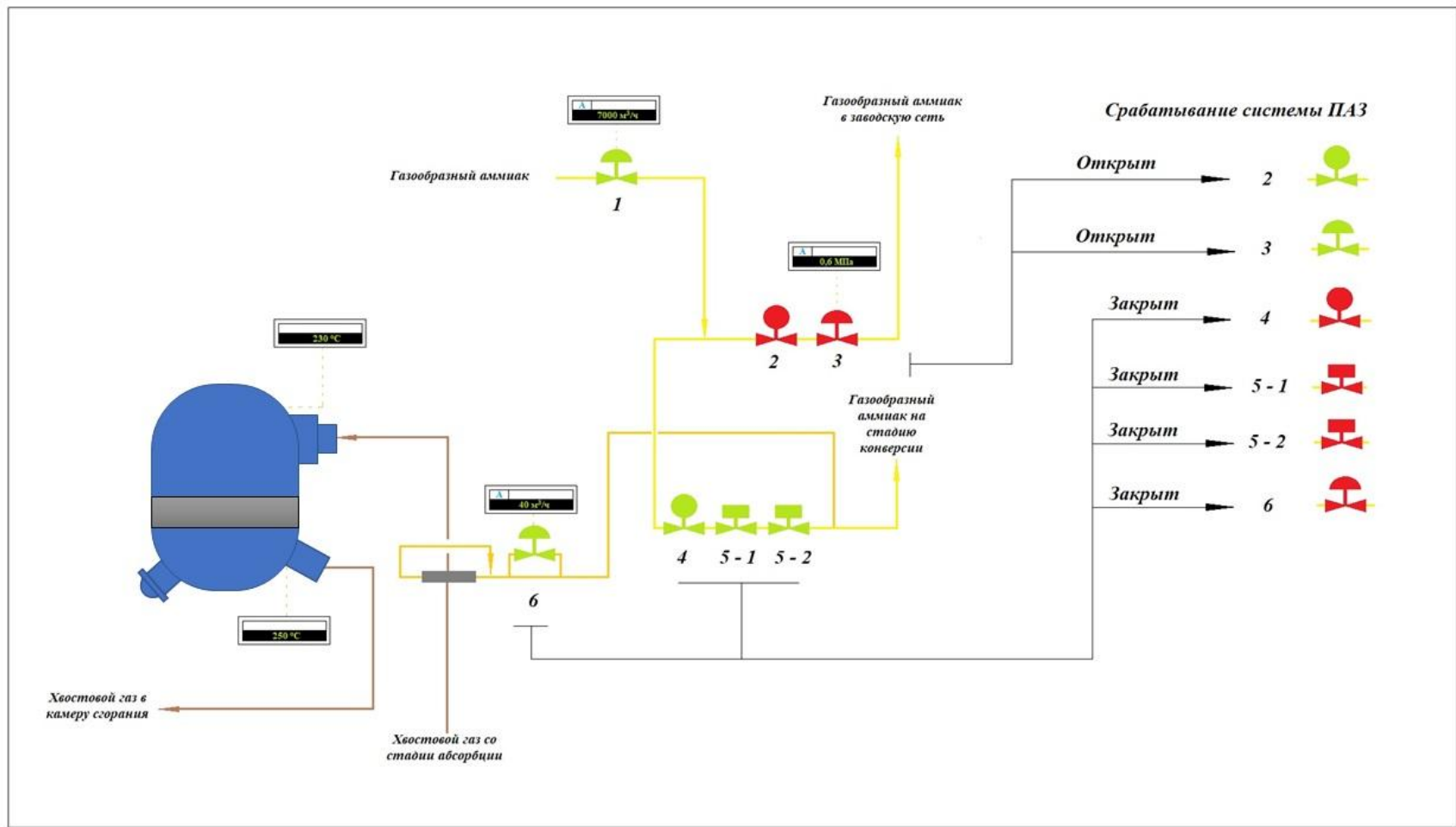


Рисунок 11 – Система срабатывания ПАЗ

Аварийная остановка агрегата производится в случаях угрозы выхода из строя технологического и энергетического оборудования, а также при появлении опасности для обслуживающего персонала.

Аварийные остановки цеха производятся в случаях, когда все принятые меры со стороны обслуживающего персонала не обеспечивают дальнейшей нормальной работы машин, аппаратов, отдельных узлов, технологии агрегата производства кислоты и всего цеха в целом, что может привести к несчастным случаям и авариям.

В зависимости от создавшейся аварийной ситуации требуется остановка технологической части агрегата кислоты (без остановки ГТТ – 3М) или остановка агрегата полностью (с остановкой ГТТ – 3М). В первом случае, остановка производится нажатием кнопки «АО» с рабочей станции оператора, во втором случае - нажатием кнопки «АО» с рабочей станции оператора или со станции управления ГТТ – 3М.

Основное отличие аварийной остановки от плановой заключается в том, что при аварийной остановке не производятся предварительные операции по разгрузке технологии агрегата или снижению оборотов ГТТ – 3М.

Аварийная остановка производится технологическим персоналом на основании самостоятельного принятия решения об остановке в случае угрозы повреждения оборудования или другой опасности, или по указанию начальника смены.

Срабатывание автоматических схем управления и защиты, а также операции, подлежащие выполнению, остаются те же, что и при плановой остановке технологической части агрегата кислоты или ГТТ – 3М.

Помимо существующих блокировок, которые останавливают технологическую часть производства кислоты и агрегата ГТТ – 3М при нарушениях, цех останавливается в следующих случаях:

- прекращение подачи оборотной воды в узлы абсорбции, компрессии;
- прекращение подачи химочищенной воды для питания котлов;

- прекращение подачи конденсата водяного пара на орошение абсорбционной колонны;
- прекращение подачи электроэнергии;
- прекращение подачи жидкого аммиака;
- пропуски природного газа на участках трубопроводов, не перекрываемых запорной арматурой и способных вызвать пожар, взрыв;
- сильные пропуски на линиях аммиака (жидкого, газообразного);
- пожар в отделении компрессии (загорание масла, электродвигателя);
- разрыв паропроводов.

Подача сигналов об аварийной остановке агрегата или цеха в целом осуществляется по громкоговорящей связи.

Газообразный аммиак подается в смеситель, встроенный в трубопровод хвостового газа перед вводом в реактор селективной каталитической очистки, по трубопроводу, который врезается после отсекаелей на линии подачи газообразного аммиака на стадию конверсии. Данное решение обеспечивает автоматическое прекращение подачи газообразного аммиака в реактор селективной каталитической очистки при остановке технологической части или полной остановки производства неконцентрированной азотной кислоты.

При срабатывании системы ПАЗ, оператор дистанционного пульта управления должен немедленно выяснить по нарушению какого параметра сработала сигнализация. Определить причину и принять меры по доведению параметра до нормы.

Если мерами, предусмотренными должностной инструкцией, восстановить нормальный технологический режим не удастся, оператор должен перевести технологический процесс в безопасное состояние путем нажатия кнопок «Остановка технологической части агрегата» или «Остановка газотурбинной части агрегата».

Регулирование процессом селективной очистки осуществляется согласно технологическому регламенту и должными инструкциями

технологического персонала, в которых указаны нормы технологического режима.

Нормы технологического режима узла селективной каталитической очистки представлены в таблице № 8.

Таблица № 8 – Нормы технологического режима узла селективной каталитической очистки

Место измерения параметра	Контролируемый параметр	Норма, единица измерения	Частота и способ контроля
Реактор селективной каталитической очистки	Расход газообразного аммиака	43-86 м ³ /ч	Регистрация и показания на мониторе ЦПУ. Запись в рапорте каждый час.
	Температура хвостового газа на входе в реактор	220 – 280 °С	
	Температура хвостового газа на выходе из реактора	245 – 290 °С	

Для определения загазованности воздуха в районе узла селективной каталитической очистки применяют газосигнализаторы, предназначенные для определения содержания вредных веществ в воздухе. В таблице 9 представлены параметры срабатывания сигнализации по превышению NO₂ в воздухе рабочей зоны.

Таблице № 9 – Сигнализация по превышению NO₂ в воздухе рабочей зоны

Наименование оборудования	Контролируемый параметр	Допустимый предел	Действие
Реактор селективной очистки хвостовых газов	Концентрация диоксид азота в рабочей зоне	Не более 2 мг/м ³	Сигнализация при повышении содержания NO ₂

Для контроля состава воздушной среды технологической площадки на аммиак и оксиды азота предусматривается 8 – канальная система контроля

А – 8М производства «Аналитприбор».

Сигнализация о превышении содержания оксидов азота более 2 мг/м³ и содержание аммиака 20 % предусматривается на центральном пульте управления, производственных площадках и на складе азотной кислоты.

Газоаналитические системы для измерения содержания кислорода и оксидов азота в хвостовом газе, с системой подготовки проб и другими необходимым вспомогательным оборудованием смонтированы в шкафах и поставляются компанией «Экохимприбор».

Шкафы с газоанализаторами установлены в отделении компрессии. Сброс очищенного хвостового газа после газоанализатора по NO_x осуществляется на улицу, выше конька крыши.

Аналитический контроль узла селективной очистки представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Аналитический контроль узла селективной очистки

Наименование стадии/процесса	Место отбора пробы	Контролируемый параметр	Норма единица измерения	Частота контроля
Агрегат УКЛ – 7 – 76				
Селективная каталитическая очистка	Трубопровод очищенного хвостового газа	Объемная доля аммиака	Не более 0,009 % об.	1 раз в дневную смену
		Объемная доля оксидов азота	Не более 0,005 % об.	
		Объемная доля оксида углерода	Не более 0,01 % об.	
Агрегат 1/3,5				
Селективная каталитическая очистка	Трубопровод очищенного хвостового газа	Объемная доля аммиака	Не более 0,012 % об.	1 раз в смену
		Объемная доля оксидов азота	Не более 0,006 % об.	

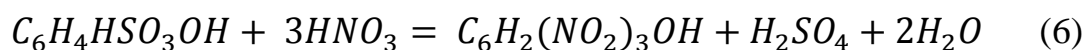
Контроль степени очистки хвостового газа осуществляется по средствам отбора проб с трубопровода очищенного хвостового газа.

Измерение объемной доли оксидов азота в очищенном газе производится фотоколориметрическим методом, основанным на поглощении оксидов азота раствором пероксида водорода с одновременным окислением до азотной кислоты. В течение протекания реакций, происходит поглощение аммиака при его наличии в анализируемом газе.

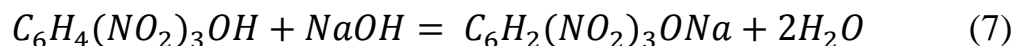
Полученная азотная кислота полностью либо частично, в зависимости от количества образовавшийся гидроокиси аммония, нейтрализуется с образованием нитрата аммония.

При добавлении гидроокиси натрия к полученному раствору, происходит связывание нитрат – ионов в термически устойчивое соединение нитрат натрия.

При дальнейшем выпаривании полученного раствора получают сухой остаток нитрат натрия. Во время выпаривания, содержащийся в растворе аммиак удаляется. Полученный сухой остаток растворяют в салициловой и серной кислоте с получением п – фенолсульфоокислоты.



В сильно кислой среде п – фенолсульфоокислота взаимодействуя с нитрат – ионами образует пикриновую кислоту.



Пикриновая кислота с гидроксидом натрия образует пикрат натрия, нитросоединение окрашенное в желтый цвет.

Отбор пробы очищенного хвостового газа осуществляют в круглодонную колбу. При помощи бюретки в колбу вносят 1 % раствор пероксида водорода и плотно закрывают пробкой, со вставленной стеклянной трубкой и краном. Вакуумирование колбы производится до остаточного давления 20 – 30 мм. рт. ст. Отбор пробы с анализированной

точки ведут в течение 3 – 5 минут с последующей выдержкой при температуре окружающей среды в течение 20 – 30 минут, периодически встряхивая для лучшего поглощения оксидов азота [13].

Постоянный мониторинг степени очистки хвостового газа и количества сброса вредных веществ в атмосферу, осуществляется с помощью системы автоматического контроля, в целях обеспечения автоматического измерения и учета показателей выбросов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Использование программного обеспечения автоматической системы контроля и учета промышленных выбросов в атмосферу «ПРИЗМА – А» позволяет непрерывно контролировать и вести учёт объемных и массовых выбросов вредных веществ в отходящих газах производства неконцентрированной азотной кислоты.

Основными функциями системы являются:

- конфигурирование интерфейсов связи с системами автоматического измерения и контроля промышленных выбросов;
- конфигурирование точек измерения системы;
- установка и поддержание связи с системами;
- получение от каждой из систем значений измерительных расходов, давлений, температуры и влажности, а также объемной или массовой концентрации вредных веществ в отходящих газах производства неконцентрированной азотной кислоты;
- расчет объемных расходов отходящих хвостовых газов производства и приведение расходов к нормальных условиям;
- расчет массовых выбросов вредных веществ производства;
- обработка полученных данных. Срабатывание предупредительного сигнала в случае превышения нормы;
- сохранение полученных результатов расчета по отходящим газам;
- получение, сохранение и обработка сигнала о превышении нормы с регистрацией времени;

– анализ превышения нормы вредных веществ в отходящих газах с градацией по процентам;

– анализ поступающей информации, формирование отчетов в виде таблиц и трендов, экспорт и печать составленных отчетов.

Последовательность обработки информации по выбросам вредных веществ в атмосферу представлена на рисунке 12.



Рисунок 12 – Последовательность обработки информации по выбросам вредных веществ в атмосферу

Программное обеспечение позволяет составлять отчеты по измерительным точкам:

- полученные значения, усредненные за 20 минут выбранного периода;
- ежеминутное получение значений вредных веществ в отходящих газах за период до одного месяца;
- среднечасовые значения вредных веществ в отходящих газах за период до одного месяца;
- среднесуточные значения вредных веществ в отходящих газах за период до одного года;
- суммарные массовые выбросы за сутки;
- суммарные выбросы за год.

На рисунке 13 представлен пример мониторинга за вредными веществами производства неконцентрированной азотной кислоты с помощью автоматической системы учета и контроля.

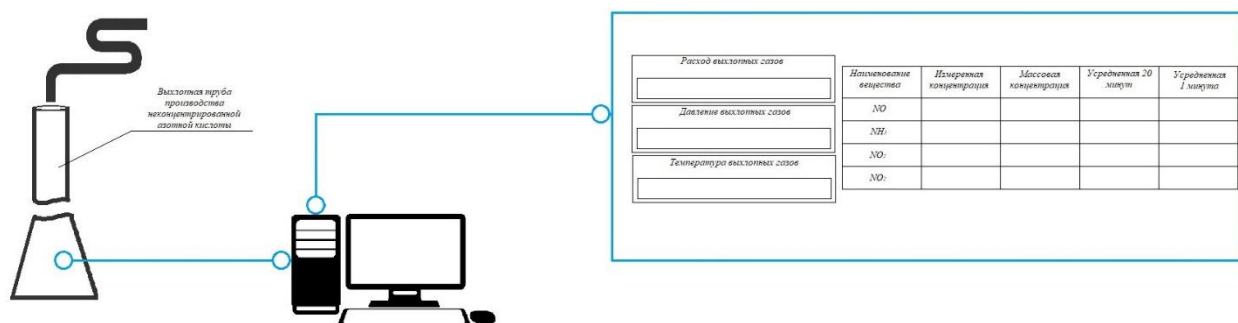


Рисунок 13 – Пример мониторинга за вредными веществами

Предоставленные данные в реальном времени позволяют технологическому персоналу производить манипуляции, по уменьшению выбросов вредных веществ производства неконцентрированной азотной кислоты в атмосферу.

При эксплуатации производства неконцентрированной азотной кислоты образуются постоянные и периодические выбросы, обусловленные ведением технологического процесса при нормальной работе производства, и залповые выбросы, обусловленные нарушением

технологического режима, аварийной ситуацией продолжительностью менее 20 минут.

Место постоянных выбросов вредных веществ в атмосферу: выхлопная труба производства неконцентрированной азотной кислоты высотой 100 м., обеспечивающая рассеивание хвостовых газов и предотвращение концентрации опасных веществ в приземном слое.

Место периодических выбросов вредных веществ в атмосферу: аэрационный фонарь высотой 21 м., фланцевые соединения и запорно – регулирующая арматура трубопровода хвостового газа, содержащая незначительное количество оксида и диоксида азота.

Перечень загрязняющих веществ, выделяющихся в атмосферу представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Перечень загрязняющих веществ, выделяющихся в атмосферу

Вещество		Используемый критерий	Значение критерия	Класс опасности	Суммарный выброс вредных веществ	
Код	Наименование				г/с	т/г
0301	Диоксид азота	ПДК _{м.р.}	0,2	3	0,151	4,031
0304	Оксид азота	ПДК _{м.р.}	0,4	3	0,883	25,728
0303	Аммиак	ПДК _{м.р.}	0,2	4	0,839	24,181
0337	Оксид углерода	ПДК _{м.р.}	5,0	4	1,331	38,869

Эксплуатация реактора селективной каталитической очистки осуществляется в полном соответствии с требованиями должностных инструкций по безопасному ведению технологического процесса и технологического регламента, установленными и утвержденными в установленном порядке предприятием – владельцем аппарата.

Аппарат считает готовым к эксплуатации после выполнения всех пунктов подготовки его к использованию.

Режим работы реактора селективной каталитической очистки должен поддерживаться в соответствии с требованиями технологического процесса в пределах параметров не превышающие технические характеристики.

Необходимо производить непрерывный контроль температуры наружной поверхности корпуса. В случае превышения значения, указанного в паспорте, работу аппарата немедленно прекратить.

Очистку, дезинфекцию, промывку, надзор, содержание и обслуживание реактора производить в соответствии с технологическим регламентом и инструкциями, разработанными владельцем аппарата с учетом условий производства.

Критерии отказов и действия при их возникновении приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Критерии отказов и действия при их возникновении

Наименование элемента	Критерии отказов	Действие персонала
Фланцевые соединения	Нарушение герметичности, не требующее замены прокладок, крепежных изделий	Текущий ремонт
Фланцевые соединения	Нарушение герметичности, требующее замены прокладок, крепежных изделий	Средний ремонт
Корпус аппарата	Повреждение корпуса, неустраняемое путем ремонта,	Утилизация
Сварные швы корпуса аппарата, элементы опоры	Появление дефектов в сварных швах, не допускаемых требованиями нормативной документацией	Капитальный ремонт
Корпус аппарата	Износ стенок элементов корпуса ниже расчетной толщины	Утилизация
Аппарат	Исчерпание назначенного ресурса эксплуатации аппарата	Диагностирование технического состояния аппарата

Работа аппарата должна быть немедленно прекращена в случаях, предусмотренных инструкцией по режиму работы и безопасному

обслуживанию реактора, утвержденной владельцем аппарата в установленном порядке, в частности:

- если рабочие параметры вышли за пределы значений, указанных в технической документации;

- если температура стенки аппарата опустилась ниже минимально допустимого значения или поднялась выше максимально допустимого значения;

- при обнаружении в аппарате и его элементах, работающих под давлением, не плотностей, выпучен, разрыва прокладок;

- при нарушении технологического режима;

- при возникновении пожара, непосредственно угрожающего аппарату, находящегося под давлением.

Реактор селективной каталитической очистки подлежит техническому освидетельствованию в следующих случаях:

- до ввода в эксплуатацию после монтажа;

- периодически вовремя эксплуатации;

- в необходимых случаях – внеочередному освидетельствованию;

Периодичность технического освидетельствования реактора устанавливается нормативной документацией на аппарат:

- наружный и внутренний осмотр – не реже 1 раза в 4 года;

- гидравлические испытания – не реже 1 раза в 8 лет.

При первичном техническом освидетельствовании допускается не проводить осмотр внутренней поверхности и гидравлическое испытание аппарата, поставляемого в собранном виде, если не нарушены сроки и условия консервации.

Эксплуатация реактора селективной каталитической очистки запрещается если по результатам технического освидетельствования:

- скорость коррозии стенок может привести к уменьшению толщины стенки меньше расчетной;

– на поверхности аппарат имеются трещины, надрывы, выпучены, а в сварных швах – дефекты сварки, трещины, надрывы, протравления.

В результате гидравлических испытаний были обнаружены дефекты:

– течи, трещины, слезки, потения в сварных соединениях и на основном металле;

– течи в разъемных соединениях;

– видимые остаточные деформации, падения давления по манометру.

При утилизации реактора, выведенного из эксплуатации по результатам последнего диагностирования технического состояния, выполненной специализированной организацией и при наличии акта о списании, аппарат должен быть очищен от остатков рабочей среды по технологии предприятия – владельца и передан на утилизацию в качестве металлического лома с сортировкой по типу и марке.

Проектирование тепловой изоляции выполнено с учетом требований норм технологического проектирования и противопожарных норм.

С целью снижения тепловых потерь емкостного оборудования и трубопроводов, а также во избежание ожогов обслуживающего персонала при температуре стенки трубопровода выше 45 °С (в обслуживаемой зоне) и 60 °С (за пределами рабочей или обслуживаемой зоны) предусмотрена изоляция.

Реактор селективной каталитической очистки и трубопроводы подвода и отвода сред снабжены наружной теплоизоляцией для сохранения внутреннего тепла и соблюдение норм техники безопасности в соответствии с нормативными требованиями.

Расчет оптимальной толщины тепловой изоляции и выбор материала произведен с помощью системы автоматизированного проектирования изоляции оборудования и трубопроводов по программе «Изоляция» версия 2.30 разработанной ООО НТП «Трубопровод». За расчетную температуру, изолируемых объектов принимается рабочая температура содержащихся в них веществ.

Термоизоляционные конструкции отвечают следующим требованиям:

- обеспечивают необходимый температурный режим в изолируемых системах, безопасную для человека температуру на их поверхности;
- материалы, входящие в состав термоизоляционной конструкции, не вызывают и не способствуют коррозии изолируемой поверхности, в процессе службы не выделяют вредных, неприятно пахнущих, пожароопасных или взрывопожароопасных веществ, болезнетворных бактерий, вирусов и грибков;
- применены негорючие теплоизоляционные конструкции;
- при эксплуатации сохраняют теплоизоляционные и физические свойства материала [20].

Материалы трубопроводов и арматуры подобраны с учетом химических свойств технологических параметров транспортируемых сред, а также требований действующих нормативно – технических документов.

Отключающая арматура оснащена электроприводами и устанавливается на входе и выходе основных стадий производства и аварийных сбросах в атмосферу.

Трубопроводы смонтированы при помощи сварных соединений.

Фланцы применяются только в местах установки арматуры или присоединения трубопроводов к аппаратам, а также на участках, где по условиям технологии требуется периодическая разборка для проведения чистки и ремонта трубопроводов.

На трубопроводах со взрывопожароопасными средами устанавливаются автоматические регулирующие клапаны и запорная арматура с дистанционным управлением, предназначенная для аварийного отключения технологического блока при аварийных ситуациях.

Для снижения масштабов происшествий, создающих угрозу жизни и здоровью людей, приводящих к разрушению производственных помещений и сооружений, повреждению или уничтожению оборудования, механизмов, к нарушению производственного процесса и ущербу окружающей среды

предусмотрен перечень систем для снижения масштабов аварии и предотвращающих ее развитие. Перечень систем для снижения масштабов аварий и предотвращающих их развитие представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Перечень систем для снижения масштабов аварий и предотвращение их развития

Наименование системы	Исполнение	Защитное действие
Электрозадвижка на линии газообразного аммиака	-	Прекращение подачи газообразного аммиака в реактор селективной каталитической очистки
Отсекатель на линии газообразного аммиака	НЗ	
Регулирующий клапан на линии газообразного аммиака в реактор	НЗ	

Физическое состояние аммиака оказывает влияние на пожаро- и взрывопожароопасные свойства, соответственно, на выявление категорий помещений, зданий и наружных установок. Чем выше пожароопасность помещения и здания, тем больше норм и требований необходимо предусмотреть для защиты от возгораний, своевременной ликвидации пожара и спасения людей.

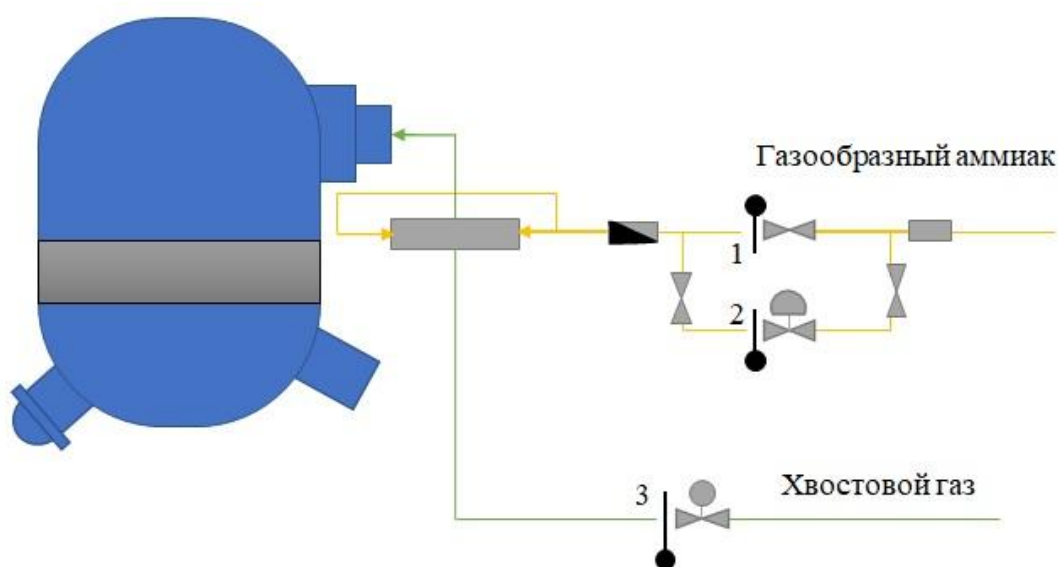
Взрывопожарная и пожарная характеристика зданий и помещений представлена в таблице 14.

Таблица 14 – Взрывопожарная и пожарная характеристика зданий и помещений узла селективной каталитической очистки

Наименование производственных помещений	Категория взрыво – пожароопасной и пожарной опасности помещений и зданий	Классификация взрывоопасных зон внутри и вне помещения для выбора и установки электрооборудования по ПУЭ		
		Класс взрывоопасной зоны	Категория и группа взрывоопасных смесей	Наименование веществ
Узел селективной каталитической очистки	Ан	2	ПА Т1	Аммиак

При подготовке аппаратов и коммуникаций узла селективной каталитической очистки к ремонтным, огневым и газоопасным работам: оборудование и трубопроводы должны быть обесточены, освобождены от остатков рабочей среды, очищены от грязи и шлама, промыты от рабочих продуктов, обезврежены (пропарены, продуты азотом, провентилированы) и отключены от рабочей системы с помощью заглушек.

На рисунке 14 указано место установки заглушек на узле селективной каталитической очистки.



Номер заглушки: 1 – на линии байпаса газообразного аммиака, 2 – на линии газообразного аммиака после клапана, 3 – на линии хвостового газа.

Рисунок 14 – Место установки заглушек на узле селективной каталитической очистки

В процессе селективной каталитической очистки возможно воздействие вредных веществ, которые при контакте с органами человека могут вызвать травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, а также повлиять на эти показатели со временем.

Сведения о опасной токсичности вещества применяемых в процессе селективной каталитической очистки представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Сведения о опасной токсичности веществ, применяемых в процессе селективной каталитической очистки

Наименование вещества	Агрегатное состояние	Класс опасности	Температура самовоспламенения °С	Температура воспламенения °С	Температура вспышки °С	ПДК мг/м ³	Пределы воспламенения Концентрационные % об.	
Аммиак	газ	4	- 36	- 80	650	20	15,5 (с воздухом)	27,0 (с воздухом)
Оксиды азота	газ	3	-	-	-	2	-	-

Перечень образующихся отходов, в результате эксплуатации узла селективной каталитической очистки представлен в таблице 16.

Таблица 16 – Отходы в результате эксплуатации узла селективной каталитической очистки

Наименование отхода	Периодичность образования	Количество отходов	Передано	Способ удаления	Способ обращения с отходом
Катализатор АВК 10	1 раз в 3 года	4,08 в период	4,08 в период	Автотранс портом навалом	ООО «Металлком»

Для обеспечения безопасности и уменьшения воздействия вредных и опасных производственных факторов, а также защиты от загрязнения в производственных помещениях, персонал должен быть одет в положенную по нормам спецодежду, спецобувь и иметь при себе прочие средства индивидуальной защиты.

Список средств индивидуальной защиты работающих представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Список средств индивидуальной защиты работающих

СИЗ	Наименование и шифр НТД	Срок службы
Костюм х/б	ГОСТ 12.4.086-80 ГОСТ 12.4.085-80	12 месяцев
Ботинки кожаные	ГОСТ 12.4.065-79	12 месяцев
Куртка на утепляющей прокладке	ГОСТ 12.4.088-80 ГОСТ 12.4.089-80	30 месяцев
Рукавицы комбинированные	Типовые отраслевые нормы	12 пар в год

Работы по выгрузке, загрузке катализатора выполняются в спецодежде, спецобуви, очках, респираторе, каске, имея при себе личный фильтрующий противогаз марки ДОТ М 600 (ГОСТ 12.4.041 – 2001) [21].

Применение фильтрующих противогазов возможно только в атмосфере, содержащей по объему не менее 18 % свободного кислорода и не более 0,5 % вредных веществ.

2 Методы и средства обеспечения безопасности при очистке хвостового газа

2.1 Анализ методов и средств обеспечения безопасности

Безопасность технологических процессов – это совокупность различных мероприятий и технических средств, снижающих или исключаящих воздействие на работника факторов, которые в рабочей зоне возникают во время трудового процесса.

Существует несколько способов обеспечения безопасности технологических процессов:

- использование противоаварийной защиты: блокирующих или предохранительных устройств;
- обеспечением недоступности к оборудованию и механизмам, а также в опасную зону;
- применением изоляционных материалов на горячих поверхностях аппаратов и трубопроводов;
- использование современных технологий и оборудования с замкнутым циклом движения жидких, мелкодисперсных и газообразных продуктов;
- использование современных средств автоматизации и контроля технологических процессов;
- защита работника от шума, мелкодисперсных частиц, различных излучений, электромагнитных полей путем использования экранов, фильтров, различных поглотителей;
- замена вредных веществ, используемых в технологическом процессе – безвредными;
- изменение или полная замена процессов, в результате которых возможно возникновение шума, вибрации и других различных вредных и

опасных факторов на процессы, где эти факторы имеют незначительную интенсивность;

– использования полного улавливая или очистку выбросов технологических производств.

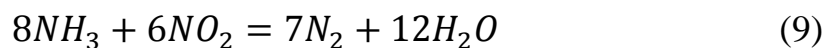
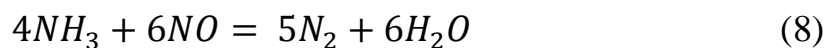
В процессе производства неконцентрированной азотной кислоты используется метод селективной каталитической очистки.

Основными параметрами, влияющими на протекание процесса, являются:

- давление технологического процесса;
- температура технологического процесса;
- концентрация оксидов азота в хвостовом газе;
- соотношение газа – восстановителя и оксидов азота;
- объемная скорость процесса очистки хвостового газа [10].

Процесс восстановления оксидов азота протекает по большей части до молекулярного азота.

Преимущество газообразного аммиака в качестве газа – восстановителя заключается в том, что его окисление O_2 протекает при более высоких температурах [8]. Это позволяет создавать на поверхности катализатора «восстановительную среду», обеспечивающую активацию оксидов азота и проводить процесс в одну стадию [5]:



В процессе селективной каталитической очистки было исследовано множество катализаторов на основе оксидов металлов, каталитическая активность при температуре 200 – 350 °С и скорости потока хвостового газа 10 000 ч⁻¹ представляет следующую последовательность [11]: $Rt > MnO_2 >$

$V_2O_5 > CuO > Fe_2O_3 > Cr_2O_3 > C_2O_3 > MoO_3 > NiO > WO_3 > Ag_2O > ZnO > Bi_2O_3 > Al_2O_3 > SiO_2 > PbO$.

На рисунке 15 показано взаимодействие оксидов азота и аммиака на катализаторе.

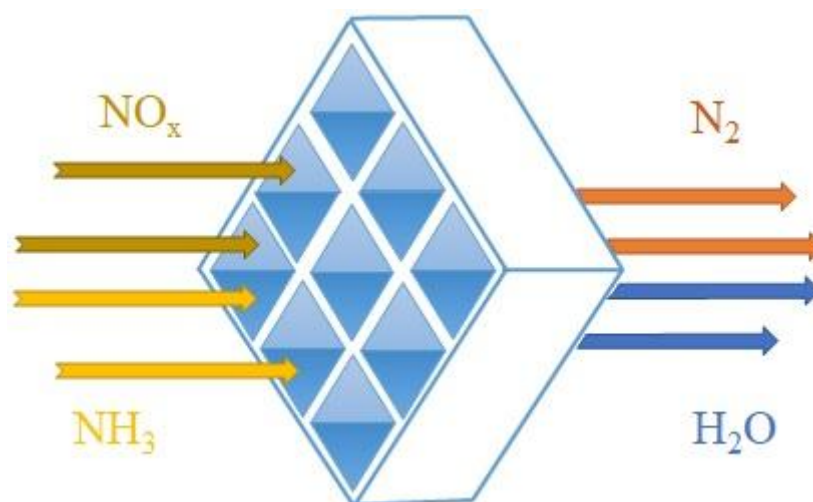


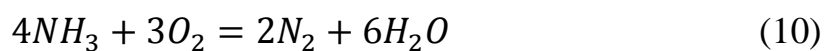
Рисунок 15 – Взаимодействие оксидов азота и аммиака на катализаторе.

В производственных условиях, при скорости газового потока до 15 тыс. $ч^{-1}$ и соотношением аммиак: оксиды азота = 1,1 – 1,15, степень восстановления составляет 98 – 98,5 %. Содержание аммиака в газовом потоке хвостового газа должно превышать стехиометрию на 30 % [6].

При проектировании процесса селективной каталитической очистки, следует учитывать ряд факторов такие как: возможность образования процессов в технологическом тракте агрегата, а также на слое катализатора либо в объеме аппарата, содержащего аммиак и хвостовые газы.

Обедненные газы поступают в реактор селективной каталитической очистки с температурой 220 – 280 °С. Данную температуру поддерживают рекуперативные подогреватели хвостового газа, установленные в отделении абсорбции, для охлаждения нитрозного газа, поступающего в абсорбционную колонну и подогрева хвостового газа после процесса абсорбции. При температуре газового потока выше 300 °С, вырастают

скорости побочных реакции, что приводит к увеличению расходного коэффициента по газообразному аммиаку [2].



Зависимость степени восстановления оксидов азота от температуры, представлена на рисунке 16.

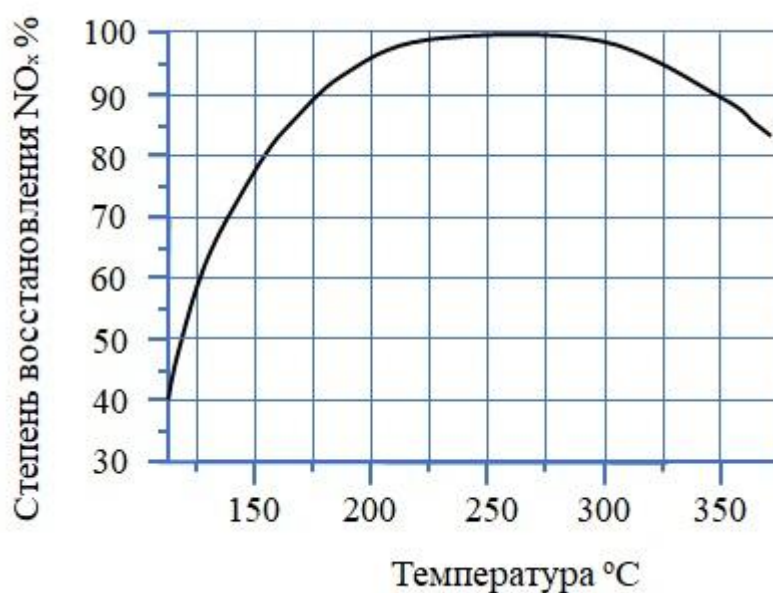
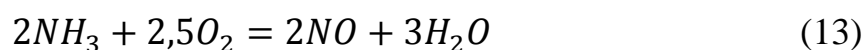
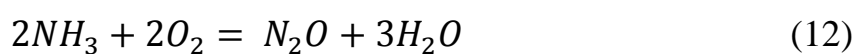
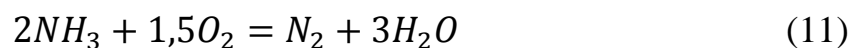


Рисунок 16 – Зависимость степени восстановления оксидов азота от температуры

В присутствии кислорода возможно протекание реакций окисления аммиака на катализаторе:



Нежелательной является последняя реакция, которая может привести к увеличению количества NO в хвостовом газе [22].

Недостатком данного способа очистки хвостового газа, является необходимость дозирования в отходящие газы абсорбции небольшого количества газообразного аммиака с возможностью равномерного распределению по потоку газа. Для исключения данного способа подачи газа – восстановителя в поток хвостового газа, температуру выбрасываемых в атмосферу газов поддерживают 180 – 200 °С [19].

Влияние давления на остаточное содержание оксидов азота в хвостовом газе представлено на рисунке 17.

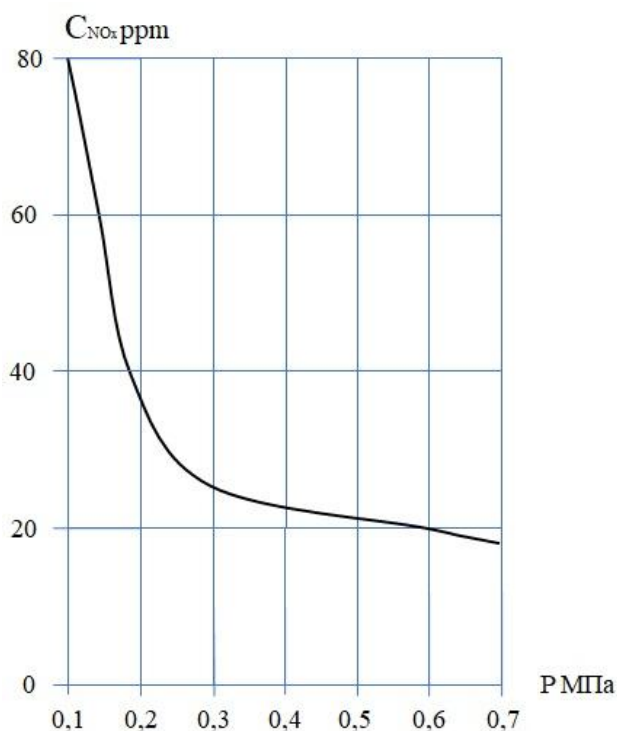


Рисунок 17 – Влияние давления на остаточное содержание оксидов азота в хвостовом газе

Повышения давления до 0,7 МПа позволяет значительно, от 80 ppm до 20 ppm, снизить остаточное содержание оксидов азота в очищаемом газе, при постоянстве объемной скорости процесса [18].

2.2 Описание и возможность внедрения прогрессивных методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа

Каталитические системы, нанесенные на цеолиты, занимают особое место в очистке хвостового газа от оксидов азота.

Катализаторы, в состав которых входят Cu и Fe способны использоваться как бифункциональные системы DeNOx и DeN₂O [7].

Преимущество данных систем является высокоразвитая поверхность, позволяющая получать системы с высокодисперсным активным компонентом.

В таблице 18 представлен список каталитических систем, нанесенные на цеолиты.

Таблица 18 – Каталитические системы нанесенные на цеолиты

№ п/п	Каталитическая система
1	Fe/MFI (Fe/Al)
2	Fe – ZSM – 5 (Fe/Al = 0,18)
3	Fe – ZSM – 5 (0,58 – 5 мас. % Fe)
4	Fe/HZSM - 5
5	Fe-ZSM -5, Fe-ZSM-12 Fe-BEA (2,6-3,6 мас. % Fe)
6	Fe – ZSM – 5 (0,3 мас. % Fe)
7	Fe – ZSM – 5 (0,1 – 3,2 мас. % Fe)
8	Fe/ZSM – 5 (Fe/Al = 0,61)
9	Fe – ZSM - 5
10	Fe – ZSM – 5 (0,07 – 0,33 мас. % Fe)
11	Fe – FER (0,9 мас. % Fe)
12	Fe – ZSM – 5, Fe – RTH, Fe – SSZ – 3, Fe – LTA, Fe – FER, Fe – PST – 7 (0,7 – 1 % Fe)
13	Cu – ZSM – 5 (Cu/Al > 1)
14	Cu – ZSM – 5(1,6 – 9,4 мас. % Cu)
15	Cu – APSO – 34, Cu – ZSM - 5
16	Cu – ZSM – 5 (1,48 мас. % Cu)

Получение каталитических систем нанесенные на цеолиты состоит из нескольких этапов: Синтез цеолита и внесение железа в структуру цеолита.

Наиболее часто для синтеза цеолита используют гидротермальный метод, а для внесения железа используют следующие методы [23]:

- ионный обмен натриевой, аммонийной, H – формы цеолита на Fe^{3+} из водного раствора $Fe(NO_3)_3$;
- ионный обмен на Fe^{3+} или Fe^{2+} в твердой фазе;
- пропитка цеолита раствором соли Fe^{3+} ;
- CVD внесение железа в виде паров возгоняющегося $FeCl_3$ в токе газа носителя;
- внесение железа при гидротермальном синтезе цеолита вместо или вместе с источником алюминия;
- введение железа в виде реагента Фентона.

В лабораторных условиях степень разложения оксида азота (I) на Fe - BEA на 15% больше в сравнение с каталитической системой Fe – FER [27].

На Fe – FER катализаторе, степень разложения достигает 50 % при температуре смеси 400 °C. При дозировании газообразного аммиака в хвостовой газ, степень разложения оксида азота (I) увеличивается до 80 %, а восстановление оксидов азота достигает 100 %.

Недостатком каталитических систем нанесенные на цеолиты, является их тяжело доступность и цена по сравнению с широкодоступными ванадиевыми катализаторами [24].

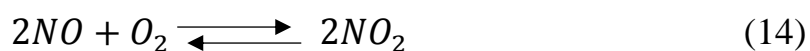
Наличие кислорода в смеси ускоряет процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота на железо – цеолитном катализаторе [12]. Небольшое присутствие воды в газе благотворно влияет на процесс восстановления, при низких температурах вода адсорбируется на поверхности катализатора, ингибируя реакцию. При этом, при низких температурах проведения селективного каталитического восстановления,

достаточно количество воды, которое образуется среди продуктов реакции селективного каталитического восстановления NO_x .

При проведении ИК – спектроскопии, полученные данные подтверждают наличие оксида азота (III) и оксида азота (IV) в газовой фазе на поверхности катализатора. Это указывает на адсорбцию оксидов азота в условиях селективного каталитического восстановления [30].

Лимитирующей стадией процесса очистки оксидов азота, является окисление оксида азота в диоксид азота на активных центрах Fe.

Максимальное превращение оксидов азота достигается при содержании в смеси NO и NO_2 в соотношении 1:1, при этом катализатор позволяет достигнуть такого соотношения, ускоряя прямую и обратную реакцию:



При температуре газового потока в реакторе селективной каталитической очистки на железо – цеолитном катализаторе $150\text{ }^\circ\text{C}$, степень очистки начинает достигать отметки в 70 %.

На степень восстановления оксидов азота влияет природа металла и разновидность цеолита. Еще одним значимым параметром в достижении стабильной работы селективной каталитической очистки с использованием цеолитных катализаторов, является природа газа – восстановителя [26].

Новой тенденцией в разработке цеолитного катализатора для восстановления оксидов азота, является повышение эффективности при низких температурах. Цеолиты с мелкими и крупными порами с использованием железа и меди показали наилучшие результаты в рабочем диапазоне температуры до $300\text{ }^\circ\text{C}$.

3 Опытнo – экспериментальная апробация предлагаемых решений по обеспечению безопасности при очистке хвостового газа

3.1 Технология (программа) внедрения методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа. Результаты внедрения новых методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа.

После контактного окисления, нитрозные газы содержащие оксиды азота реагируют с кислородом, поступающий в виде добавочного воздуха в линию нитрозного газа и водой с образованием азотной кислоты. При этом, образуется побочный продукт N_2O – сильный парниковый газ, участвующей в разрушение озонового слоя [9].

Содержание NO_x в выхлопных газа уже давно ограничиваются нормами, из – за образования кислотных дождей, смога при этом ограничения на выбросы N_2O появились только в последние годы. Причиной эту стало отрицательное воздействие N_2O на окружающую среду [4].

В зависимости от технологии получения азотной кислоты (комбинированным методом 1/3,5 или на базе агрегата УКЛ – 7 – 76), выбросы парникового газа N_2O в атмосферу составляют от трех до четырех килограмм на тонну получаемой азотной кислоты. Кубометр оксида азота (I) способствует глобальному потеплению как 310 кубометров диоксида углерода, поэтому очищение выбросов производств азотной кислоты является важным вкладом в защиту климата.

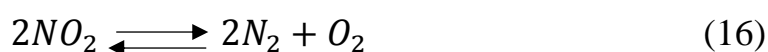
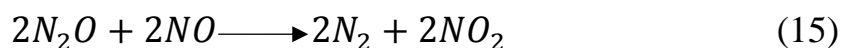
Технология очистки хвостовых газов должна быть не только эффективной по отношению к NO_x , но и достигать высокой степени очистки от оксидов азота (I), при этом быть безопасной и легко вводиться в существующие установки по производству азотной кислоты, не влияя на технологический процесс в целом.

Использование специального железно – цеолитного катализатора, позволяет удалять N_2O и NO_x в отходящих газах производства азотной кислоты. Принцип основан на разложении оксида азота (I) на азот и кислород и восстановление NO_x с помощью газообразного аммиака. Относительно NO_x , железно – цеолитные катализаторы показали большую эффективность в большом диапазоне температур, что позволяет проводить очистку хвостового газа восстановлением NO_x и разложением N_2O совместно.

Изменение существующей схемы очистки хвостового газа коснется реактора селективной каталитической очистки, заменой катализатора АВК – 10 на железно – цеолитный и устройства подачи газообразного аммиака в реактор (рисунок 18).

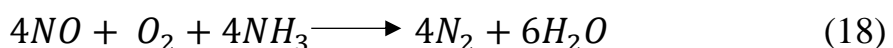
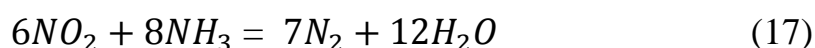
Хвостовой газ со стадии абсорбции поступает на первую ступень очистки:

Первая ступень очистки заключается в разложение оксида азота (I), путем простого каталитического превращения N_2O в азот и кислород, чему будет способствовать содержание NO_x в газе:



После разложения N_2O , хвостовой газ поступает на вторую ступень очистки:

Вторая ступень очистки заключается в восстановлении NO_x газообразным аммиаком в качестве газа – восстановителя:



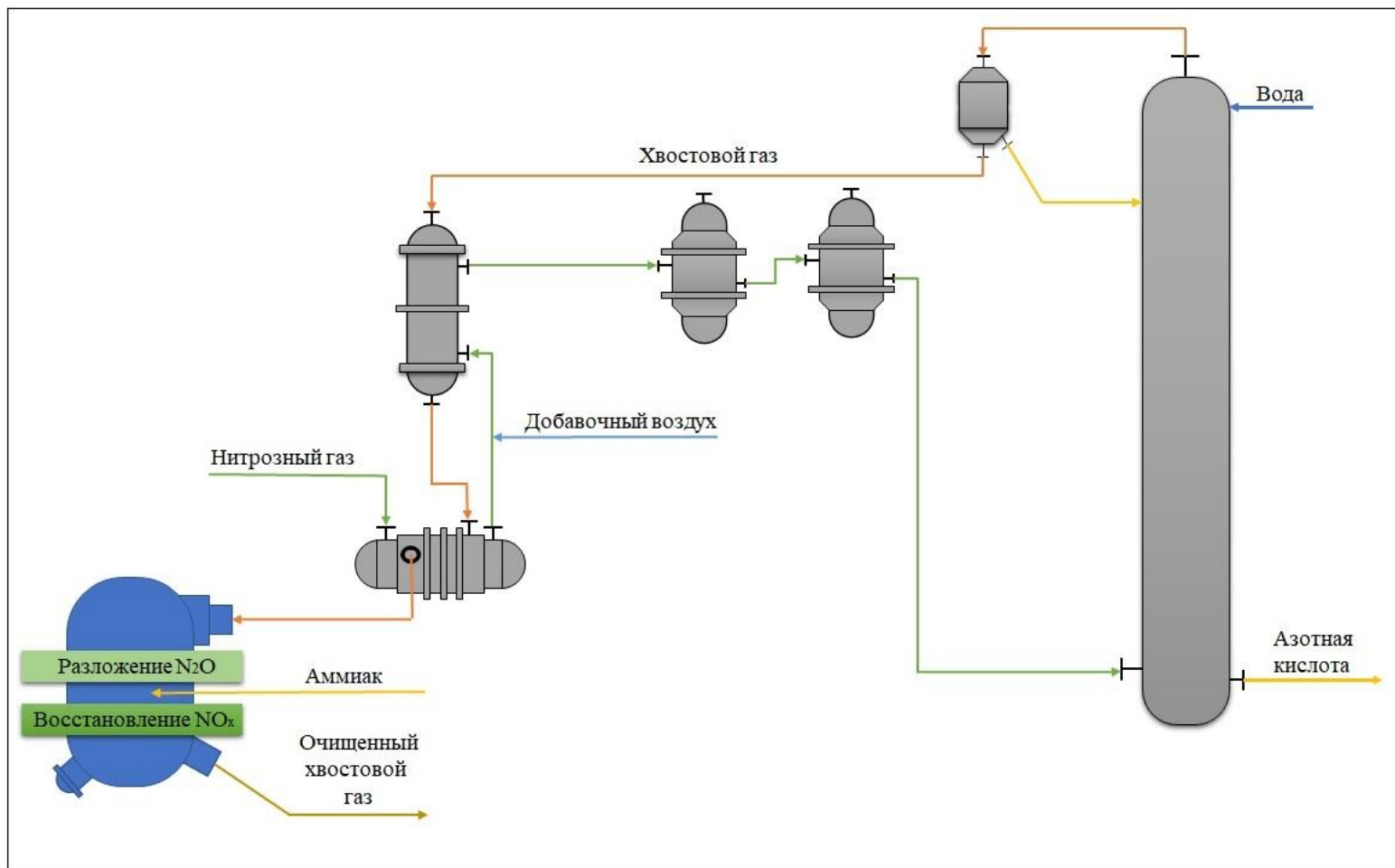


Рисунок 18 – Модернизация узла селективной каталитической очистки

В качестве катализатора процесса очистки используется железо – цеолитный катализатор.

Катализатор может иметь форму цилиндра, полого цилиндра, цилиндра с несколькими отверстиями, кольца, колотого гранулята или сотовые структуры, которая дает большое отношение поверхности к объему и при прохождении газа через слой катализатора не провоцирует большого падения давления [29].

Содержание железа в катализаторе должно составлять от 2 до 7 % в расчете на массу цеолита [28].

Снижение температуры после ступени разложения N_2O ниже $300\text{ }^{\circ}C$ нежелательно, это скажется на очистке хвостового газа на ступени NO_x из – за неблагоприятной степени окисления оксидов азота. Решением данной проблемы является увеличение количества катализатора на второй ступени.

В реакционной области между ступенью разложения N_2O и восстановления NO_x в газовый поток подают газ – восстановитель газообразный аммиак, в количестве от 1,0 до 1,2 мольных долей на одну мольную долю NO_x . Восстановитель вводится в направлении потока хвостового газа после ступени N_2O и перед катализаторным слоем ступени NO_x [16].

Реактор двухступенчатой очистки хвостового газа представлен на рисунке 19.

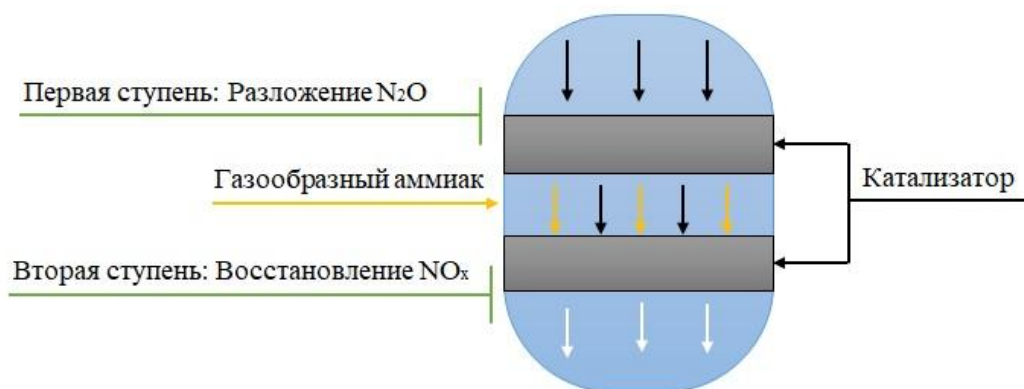


Рисунок 19 – Реактор двухступенчатой отчистки

Подачу газообразного аммиака осуществляют через нагнетательный клапан или насадку. Предпочтительнее через смесительное устройство, которое будет распределять газ – восстановитель по потоку хвостового газа.

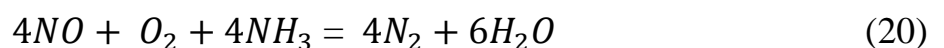
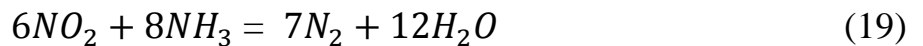
Реактор может иметь произвольную форму, например трубчатого реактора с продольным сечением или радиального реактора с корзиной [25].

Возможен вариант замены расположения ступеней очистки, а также замены газообразного аммиака, подаваемого в реактор на природный газ.

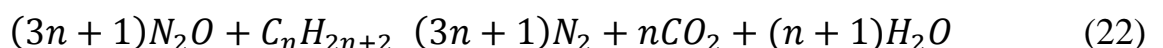
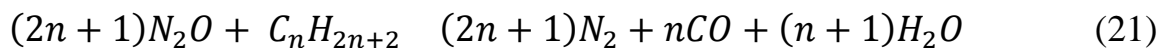
В этом варианте N_2O удаляется за счет каталитического восстановления углеводородами. В отличие от процесса разложения оксида азота (I), NO_x ингибирует реакцию восстановления N_2O в хвостовом газе, поэтому следует полностью удалять оксиды азота из хвостового газа.

В зависимости от состава хвостового газа после процесса абсорбции, данный процесс можно проводить на ступени NO_x , первой по ходу движения газового потока или одновременно с разложением N_2O на одной ступени.

Реакции протекающие на стадии восстановления NO_x :



Реакции протекающие на стадии разложения N_2O :



Новой тенденцией в разработке цеолитного катализатора для восстановления оксидов азота, является повышение эффективности при низких температурах.

3.2 Анализ и оценка эффективности внедрения предлагаемых методов и средств обеспечения безопасности при очистке хвостового газа

Для обоснования необходимости введения в технологию неконцентрированной азотной кислоты процесса очистки выхлопных газов от оксидов азота, следует произвести оценку опасности, которую могут оказывать вредные вещества на экологию.

Выброс выхлопных газов осуществляется через выхлопную трубу диаметром 1,95 м. и высотой – 100 м. с круглым устьем.

В технологическом процессе все реакции являются экзотермическими, с выделением большого количества тепла. Для снижения температуры, применяются различные теплообменники и котлы – утилизаторы тепла газового потока. Температура перед сброс в атмосферу газового потока равна 150 °С.

Степень нагретости потока хвостового газа определит по формуле:

$$\Delta t = t_{x.g.} - t_{o.c.}, \quad (23)$$

где $t_{x.g.}$ – температура хвостового газа перед сбросом в атмосферу, °С;

$t_{o.c.}$ – температура атмосферного воздуха, в наиболее жарком месяце года, °С.

$$\Delta t = 150 - 27,5 = 122,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Если $\Delta t > 0$ – выброс является горячим.

Определим среднюю скорость хвостового газа из выхлопной трубы:

$$\omega_0^2 = V \cdot \frac{4}{\pi \cdot D^2}, \quad (24)$$

где V – объемная скорость хвостового газа из выхлопной трубы, м³/с;

π – математическая постоянная, равная отношению длины окружности к её диаметру;

D – диаметр выхлопной трубы, м.

$$\omega_0^2 = 46,60 \cdot \frac{4}{3,14 \cdot 1,95^2} = 15,6 \text{ м/с}$$

Значение вспомогательного коэффициента f рассчитывается по формуле:

$$f = 1000 \cdot \frac{\omega_0^2 \cdot D}{H^2 \cdot \Delta t}, \quad (25)$$

где ω_0^2 – средняя скорость хвостового газа из выхлопной трубы, м/с;

D – диаметр выхлопной трубы, м.;

H – высота выхлопной трубы, м.;

Δt – температура нагретости газового потока, °С.

$$f = 1000 \cdot \frac{15,6 \cdot 1,95}{100^2 \cdot 122,5} = 0,025$$

Рассчитываем вспомогательный параметр для горячего выброса хвостового газа:

$$V_M = 0,65 \cdot \sqrt{\frac{V \cdot \Delta t}{H}}, \quad (26)$$

где V – объемная скорость хвостового газа из выхлопной трубы, м³/с;

Δt – температура нагретости газового потока, °С;

H – высота выхлопной трубы, м.

$$V_M = 0,65 \cdot \sqrt{\frac{46,60 \cdot 122,5}{100}} = 14,7$$

При значении вспомогательного параметра $V_M > 2,0$ значение $n = 1$

При значении вспомогательного коэффициента $f < 100$:

$$m = \frac{1}{0,67+0,1 \cdot \sqrt{f+0,34 \cdot \sqrt[3]{f}}}, \quad (27)$$

где f – безразмерный вспомогательный коэффициент.

$$m = \frac{1}{0,67+0,1 \cdot \sqrt{0,025+0,34 \cdot \sqrt[3]{0,025}}} = 1,18$$

Рассчитаем максимально допустимый выброс производства неконцентрированной азотной кислоты по формуле:

$$\text{ПДВ} = \frac{(\text{ПДК}_{\text{м.р.}} - c_{\text{ф}}) \cdot H^2}{A \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta} \cdot \sqrt[3]{V \cdot \Delta t}, \quad (28)$$

где A – безразмерный коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы;

F – безразмерный коэффициент, отвечающий за скорость оседания вредных веществ в воздухе;

η – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности.

$$\text{ПДВ} = \frac{(0,2 - 0,125) \cdot 100^2}{160 \cdot 1 \cdot 1,18 \cdot 1 \cdot 1} \cdot \sqrt[3]{46,60 \cdot 122,5} = 9,0 \text{ г/с}$$

Определение необходимой степени очистки хвостового газа:

$$\eta = \frac{9}{10,38} \cdot 100 = 86,7 \% \quad (29)$$

Селективная особенность катализатора окислять аммиак до азота и воды, позволяет увеличивать расход аммиака превышающего

стехиометрическое соотношение на очистку хвостового газа, тем самым полностью восстанавливая NO_x до N_2 .

Согласно результатам практической эксплуатации, применение двухступенчатой очистки хвостового газа на цеолитном катализаторе, позволяет свести количество вредных веществ в выхлопных газах производства неконцентрированной азотной кислоты к минимуму, обеспечивая очистку до 99 % от оксида азота (I) и почти до 0 ppm от NO_x .

Применение данной технологии полностью удовлетворяет требованиям очистки на действующем производстве согласно произведенной оценки опасности вредных веществ, содержащихся в выхлопных газах производства.

На рисунке 20 представлены результаты очистки хвостового газа с помощью цеолитного катализатора.

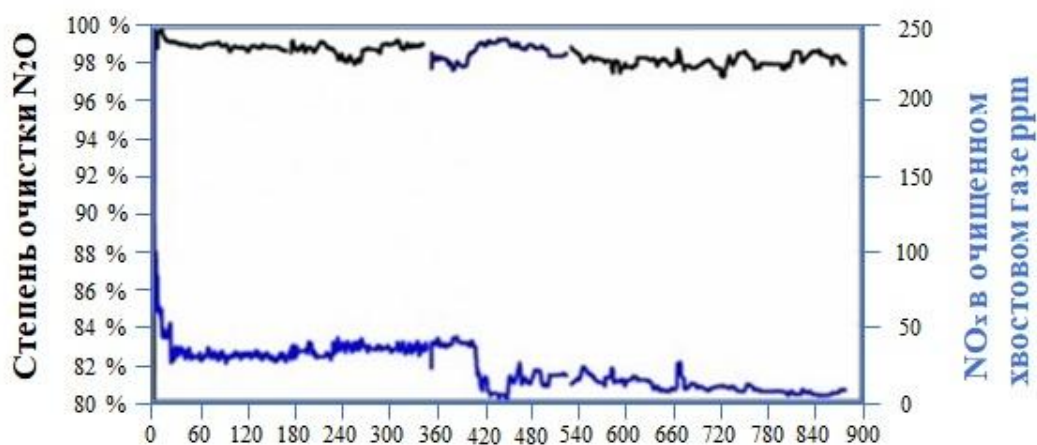


Рисунок 20 – Результаты очистки хвостового газа с помощью железно – цеолитного катализатора

Данная технология имеет ряд преимуществ:

- отсутствует риск взаимодействия с продуктом производства;
- отсутствует риск потери производительности агрегата;
- возможность проводить процесс в одном аппарате.

Заключение

Производство неконцентрированной азотной кислоты имеет технологическую схему без рецикла, поэтому отходящие газы в полном объеме сбрасываются в атмосферу.

Очистка отходящих газов имеет большое значение, так как она обеспечивает экологическую безопасность производства в соответствии с современными требованиями.

Хвостовой газ состоит из вредных веществ, таких как оксиды азота, суммарную концентрацию которых обозначают – NO_x и оксид азота (I) – N_2O .

Оксиды азота способны оказывать отрицательное воздействие при объемной доле, превышающей 0,005%. Оксид азота (I) – является сильным парниковым и озоноразрушающим газом.

В связи с этим, поиск возможностей уменьшения выбросов оксидов азота, включая оксид азота (I) является актуальным и необходимым.

В последние годы, проблема, связанная с выбросом оксидов азота из экологической, носящее скорее эфемерный характер, переросла в экономическую, путем выплат за выбросы парниковых газов.

В середине 1990 – х годов, главенствующее место по выбросам парниковых газов принадлежало адипиновой кислоте, но с разработкой технологии очистки выхлопных газов, адипиновая кислота уступила это место азотной кислоте с общим выбросом оксидов азота приблизительно 400 тысяч тонн.

В выпускной квалификационной работе, рассмотрен и проанализирован действующий процесс очистки хвостового газа на производстве неконцентрированной азотной кислоты на базе агрегатов 1/3,5 и УКЛ – 7 – 76.

Процесс заключается в восстановлении оксидов азота, содержащихся в хвостовом газе после процесса абсорбции на алюмованадиевом катализаторе.

Рассмотрен производственный контроль: аналитический контроль, системы управления технологическим процессом и ПАЗ, контроль за выбросами вредных веществ в атмосферу, нормы технологического режима узла селективной каталитической очистки, сведения об опасной токсичности веществ.

Одним из методов обеспечения безопасности в производстве неконцентрированной азотной кислоты является очистка выбросов с помощью селективной каталитической очистки. В качестве газа – восстановителя используется газообразный аммиак, что позволяет проводить процесс в одну стадию.

С помощью изменения АВК – 10 на железо – цеолитный катализатор возможно проводить процесс очистки в 2 ступени: очистку от NO_x и N_2O .

Данное решение позволит добиться высокой степени очистки: N_2O до 99 % и NO_x почти до 0 ppm.

Преимуществом предложенного решения, является отсутствие риска, связанного с взаимодействием с продуктами производства или потери в производительности агрегата.

Список используемых источников

1. Атрощенко В. И. Технология азотной кислоты. М.: Государственное научно – техническое издательство химической литературы «ГХИ», 1949. 377 с.
2. Борисенко А. С., Когтев С. Е., Доронин Г. С., Овчинников П. Б., Авенян В. А. Конверсия NO_x и CO в реакторах с каталитическими трубками // Химическая промышленность. 2001. № 1. С. 10 – 12.
3. Воробьев Н. И. Технология связанного азота и азотных удобрений. Минск: БГТУ, 2011. 216 с.
4. Дмитриев Н. Д. Очистка отходящих газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты // Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсосберегающих регионов: пути решения. Сборник трудов III Всероссийской молодежной научно – практической конференции. 2018. С. 504.1 – 504.4.
5. Ефремов В. Н. Низкотемпературная каталитическая селективная очистка отходящих газов от оксидов азота // Химия и химическая технология: Достижения и перспективы. Сборник материалов III Всероссийской конференции. 2016. С. 69 – 74.
6. Ильин А. П. Производство азотной кислоты: учебное пособие. СПб.: Лань, 2013, 256 с.
7. Исупова Л. А., Иванова Ю. А. Катализаторы и условия каталитического разложения N_2O // Кинетика и катализ. 2019. № 6. С. 725 – 740.
8. Караваев М.М., Засорин А. П., Клещев Н. Ф. Каталитическое окисление аммиака, М.: Химия, 1983. 232 с.

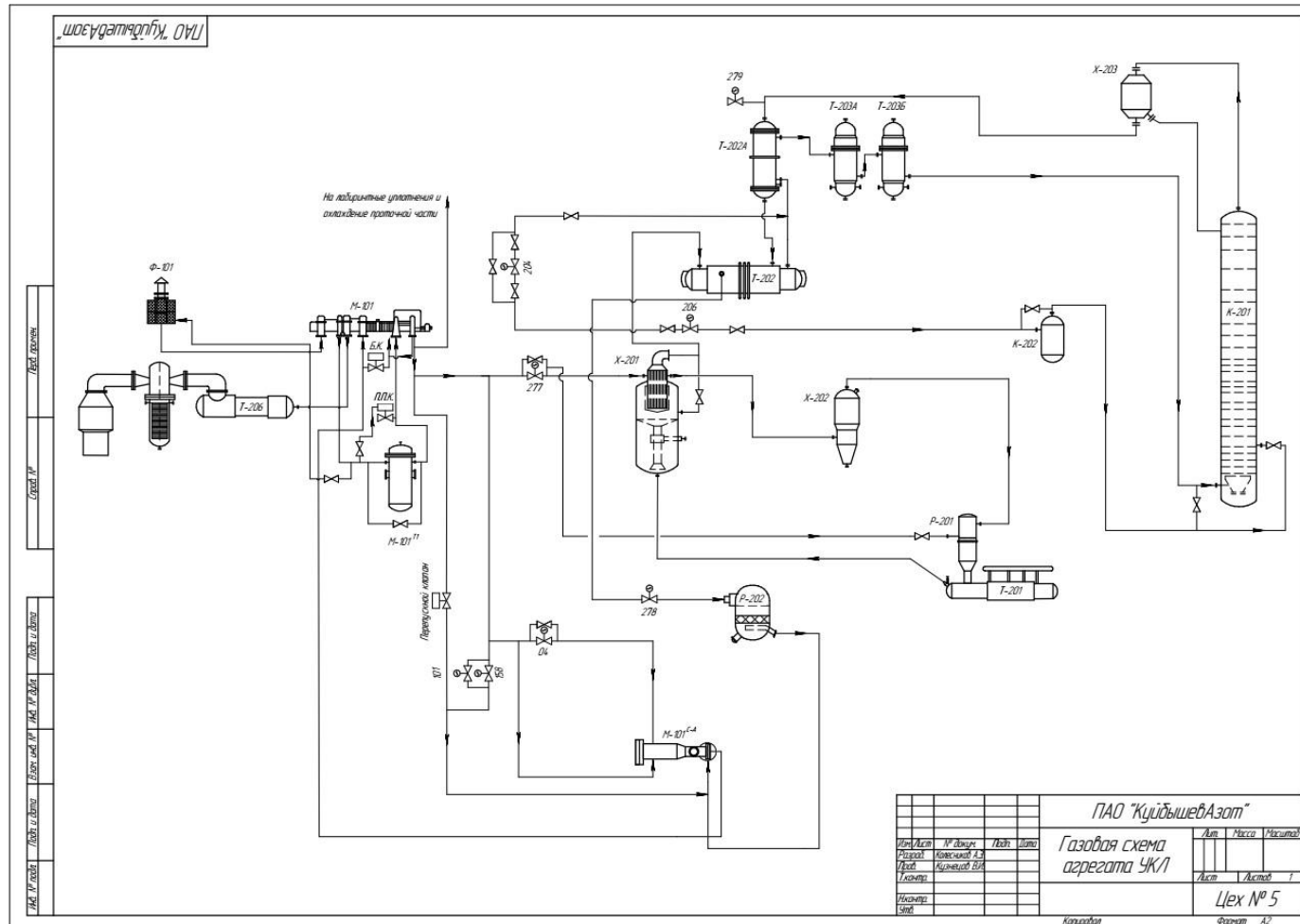
9. Колесников В. П., Михайличенко А. И., Пешкова Л. В. Образование и распределение оксида азота (I) в производстве азотной кислоты // Химическая технология. Наука и технологии. 2005. № 5. С. 5 – 8.
10. Короткова О. И. Безопасность технологических процессов и производств, Таганрог: Южный федеральный университет. 2017. 92 с.
11. Лунев Н. К. Очистка газовых выбросов от окислов азота методом каталитического восстановления // Роль химии в охране окружающей среды: Сборник научных трудов. 1983. С. 100 – 115.
12. Мельников Е. Я. Справочник азотчика: Физико – химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. М.: Химия, 1986. 512 с.
13. Методика М – 18 выполнения измерений массовой концентрации оксидов азота в промышленных выбросах фотоколориметрическим методом с реактивом Грисса. СПб.: ООО «Экосистема». 2002. 15 с.
14. Мирзарахимов М. С. Разработка способов повышения эффективности промышленных катализаторов // Analytical journal of education and development. 2021. С. 114 – 121.
15. Олевский В. М. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности, М.: Химия, 1985. 400 с.
16. Пат. РФ № RU2585642C2 Способ и устройство для удаления NO_x и N_2O МПК В01D53/86 В01D53/56 Авторы: Швифер Майнхард, Гроувз Майкл, Пербандт Кристиан, Зиферт Рольф. Заявка: 2012157787/05. Дата подачи заявки: 09.05.2011. Опубликовано: 27.05.2016.
17. Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств, М.: Химия, 1991. 174 с.
18. Примиська С. О., Безносик Ю. О. Очистка «хвостовых» газов производства азотной кислоты // Восточно – европейский журнал передовых технологий. 2012. № 6 (55). С. 24 – 27.
19. Решетнев Я. В., Бирюкова Н. В. Оксиды азота и их восстановление: « NO и NO_2 » // Chemistry sciences. 2021. № 67. С. 3 – 8.

20. СНиП 41 – 03 – 2003/ Строительные нормы и правила Российской Федерации «Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов». [Электронный ресурс]: свод правил (введ. в действ. Приказом Министерства регионального развития РФ от 27.12.2011 г. № 608) // Консорциум Кодекс. Электрон. фонд правовых и нормативно – технической документации, 2016.
21. ГОСТ 12.4.121 – 2015. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Противогазы фильтрующие. [Электронный ресурс]: межгосударственный стандарт (введ. в действ. Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18.06.2015 г. № 745 – ст) // Консорциум Кодекс. Электрон. фонд правовых и нормативно – технических документов, 2021.
22. Чернышев В.В., Караваев М.М. Очистка промышленных газов от оксидов азота // Журнал Всесоюзного химического общества им Д.И. Менделеева. 1979. С. 48 – 53.
23. Amiridis M. D., Puglisi F., Dumesic J. A., MiUman W. S., Topsoe N. Y. Kinetic and Infrared Spectroscopic Studies of Fe-Y Zeolites for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia // J. Catal. 1993. № 142. pp. 572 – 574.
24. Perez-Ramirez J. Active iron sites associated with the reaction mechanism of N₂O conversions over steam-activated FeMFI zeolites II // J. Catal. 2004. № 227. pp. 512 – 522.
25. Vartuli J. C., Gonzalez R. D. Ammonia formation in the catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons. Promotion effect of hydrogen // J. Catal. 1974. № 32. pp. 470 – 481.
26. Mauvezin M., Delahay G., Kiplich F., Coq B., Kieger S. Catalytic reduction of N₂O by NH₃ in presence of oxygen using Fe-exchanged zeolites // Catal. Lett. 1999. № 62. pp 41 – 44.
27. Grande Parioisse Селективное каталитическое восстановление (SCR) N₂O и NO_x аммиаком на Fe-цеолитах // International Conference & Exhibition. Warsaw. 2003.

28. Huang H., Long R. Q., Yang Kinetics R. T. Of selective catalytic reduction of NO with NH₃ on Fe-ZSM-5 catalyst. //Appl. Catal. 2002. № 235. pp. 241 – 243.
29. Rahkamaa-Tolonen K., Maunula T., Lomma M., Huuhtanen M., Keiski R.L. The effect of NO₂ on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH₃ – SCR reaction // Cat. Today. 2005. № 100. pp. 217 – 222.
30. Coq B., Mauvezin M., Delahay G., Butet J.-B., Kieger S. The simultaneous catalytic reduction of NO and N₂O by NH₃ using a Fe-zeolite-beta catalyst. Appl. Catal. 2000. № 27. pp. 193 – 198.

Приложение А

Схема производства азотной кислоты УКЛ – 7 – 76



Приложение Б

Схема производства азотной кислоты агрегата 1/3,5

