**Ворожбіян Михайло Іванович. Окиснювальні та абсорбційні процеси в технології азотної кислоти : Дис... д-ра наук: 05.17.01 – 2002**

|  |  |
| --- | --- |
|

|  |
| --- |
| Ворожбіян М.І. Окиснювальні та абсорбційні процеси в технології азотної кислоти. – Рукопис.Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2002.Дисертація присвячена вивченню фізико-хімічних закономірностей окиснювальних та абсорбційних процесів в технології азотної кислоти і на їх підставі розробці нових технологічних схем, що забезпечують інтенсивну переробку оксидів азоту в азотну кислоту.В роботі, на основі детальних експериментальних досліджень, надано оцінку ролі окиснювальних та абсорбційних процесів, що забезпечують інтенсивну технологію азотної кислоти. Вивчено кінетику і розкрито механізм окиснення оксиду азоту (II) в гомогенно-гетерогенних умовах, а також в приграничному шарі системи “газ - рідина”. Суттєво розширено діапазон досліджень процесу абсорбції оксиду азоту за їх вмістом в нітрозному газі та тиску, що дало змогу, за рахунок комплексного підходу, запропонувати ведення процесу переробки оксидів азоту в азотну кислоту в умовах раціонального співвідношення швидкостей процесів окиснення і абсорбції.Запропоновано технологічні схеми: переробки слабких нітрозних газів з високим вмістом кисню; нітрозних газів парокисневої конверсії аміаку; замкнену технологічну схему переробки плазмохімічних нітрозних газів в азотну кислоту та інші. |

 |
|

|  |
| --- |
| 1. На основі аналізу стану технології азотної кислоти, термодинаміки, кінетики і механізму окиснювальних і масообмінних стадій її одержання сформульовано мету роботи та обрано напрямки і умови власних досліджень.
2. Встановлено вплив дифузійних процесів на швидкість реакції окиснення оксиду азоту (II) киснем до оксиду азоту (IV) за тиском до 1,0 МПа. Отримано кінетичне рівняння та встановлено порядок реакції.
3. Запропоновано новий механізм окиснення оксиду азоту (II) з отриманням проміжного комплексу O2NONO, що дозволило пояснити негативний температурний коефіцієнт реакції. Теоретично та експериментально доведено взаємозв’язок ступеню окиснення NO і швидкості цієї реакції з питомою поверхнею насадкових елементів, що використовувалися, та розроблено спосіб її прискорення.
4. Вперше визначено частку “рідиннофазового окиснення”, що протікає на поверхні розподілу фаз газ – рідина, яка у прирості кислотоутворення складає до 45 % при абсорбції збагачених киснем до 49 %об. нітрозних газів, азотною кислотою. Запропоновано спосіб додаткового збільшення розвиненої поверхні контакту фаз в абсорберах.
5. Отримано кінетичні закономірності процесу кислотоутворення в присутності окиснювально-масообмінних елементів під тиском 0,351,2 МПа за різних фізико-хімічних і гідродинамічних параметрів. Встановлено абсолютні величини додаткового кислотоутворення, яке пропорційне поверхні насадки елементів, що входить до складу окиснювально-масообмінних елементів, Df/f зменшується з ростом концентрації азотної кислоти (особливо при СHNOз> >25 %мас.). Показано, що застосування окиснювально-масообмінних елементів більш ефективне в зонах переробки NOx з їх вмістом <1,5 %об.
6. Встановлено граничні значення концентрації продукційної кислоти, на основі істотно розширеного діапазону досліджень кінетичних закономірностей поглинання нітрозних газів високої концентрації (до 57 %об.) розчинами азотної кислоти та термодинаміки процесу. Встановлено вплив тиску газу на показники процесу кислотоутворення, в тому числі і на коефіцієнт масопередачі, К=f(P-0,5).
7. Створено математичні моделі, в тому числі для розрахунків ККД контактного пристрою та коефіцієнта масопередачі, які дозволяють розрахувати абсорбційний процес в широких фізико-хімічних та гідродинамічних умовах та, на підставі цього, запропонувати нові технологічні рішення в виробництві азотної кислоти.
8. Отримано нові дані щодо рівноваги між оксидами азоту і розчинами азотної кислоти в діапазоні 8099 %мас. HNO3. Показано, що при наближенні до 100 %мас. HNO3 lgК1 прямує до –. Ці дані необхідні для розрахунків по оптимізації технології концентрованої азотної кислоти та кислоти проміжної концентрації.
9. Вперше досліджено процеси концентрування слабких нітрозних газів (наприклад, плазмохімічних та ін.) з вмістом кисню більш 20 %об. з використанням 7095 %-вої азотної кислоти. Отримано абсолютні значення показників процесів абсорбції і десорбції, створено кінетичні рівняння для розрахунку ступеня абсорбції і ступеня видування та встановлено вплив вмісту кисню в нітрозному газі на ці процеси.
10. На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень розроблено алгоритм розрахунку абсорбційного процесу з урахуванням гомогенно-гетерогенного характеру процесу окиснення NO киснем до NO2 та додаткового кислотоутворення за рахунок “рідиннофазових окиснювальних” процесів.
11. Розроблено спосіб регулювання співвідношення окиснювальних і масообмінних процесів в абсорбційній колоні, що базується на розміщенні в її визначених зонах насадкових елементів для забезпечення більш прийнятної окисненості нітрозного газу по висоті колони і, відтак, забезпечення інтенсивної переробки оксидів азоту в азотну кислоту.
12. Результати експериментальних досліджень процесу окиснення NO киснем, а також абсорбції оксидів азоту в присутності окиснювально-масообмінних елементів підтверджено позитивними промисловими випробуваннями на ВАТ “Рівнеазот”, Сєвєродонецкому ДПП “Об’єднання Азот” і передані для впровадження в ЗАТ “Сєвєродонецький ОРГХІМ” і УкрДІАП. Вони також є істотним доповненням бази даних САПР ХТС одержання азотної кислоти.
13. Отримані кінетичні закономірності стали основою для розробки ряду нових технологічних схем одержання азотної кислоти і пропозицій по удосконаленню існуючої її технології. Зокрема запропоновано: 1) схему переробки слабких нітрозних газів з високим вмістом кисню; 2) замкнуту схему переробки плазмохімічних нітрозних газів; 3) схему переробки нітрозних газів парокисневої конверсії аміаку в 65 %-ву азотну кислоту; 4) удосконалену схему виробництва азотної кислоти на базі агрегату УКЛ-69. Представлено орієнтовну техніко-економічну оцінку запропонованих технологічних рішень, яка свідчить про їх економічну ефективність і доцільність.
14. За рахунок комплексного підходу до вивчення механізмів й кінетичних закономірностей процесів окиснення оксиду азоту (II) і абсорбції оксиду азоту (IV) розчинами азотної кислоти, визначено раціональне співвідношення швидкостей процесів окиснення і абсорбції, розроблено способи інтенсивної переробки оксидів азоту в азотну кислоту, що дало змогу запропонувати нові технології виробництва HNO3 при зменшенні шкідливих викидів в атмосферу, що є рішенням важливої народногосподарської задачі.
 |

 |