

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Кобзев Олександр Вікторович

УДК66.097.004.18ë66

**ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННЕ ОКИСЛЕННЯ NO У ВИРОБНИЦТВІ
АЗОТНОЇ КИСЛОТИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2001

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Ворожбіян Михайло Іванович,
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, доцент кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор

Клещов Микола Федосович,
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, завідувач кафедри біотехнології та аналітичної хімії

кандидат технічних наук, доцент

Мельников Борис Іванович,
Український державний хіміко-технологічний університет,
Міністерство освіти і науки України, м. Дніпропетровськ, завідувач
кафедри технології неорганічних речовин

Провідна установа: Державний науково-дослідний і проектний інститут хімічних технологій “Хімтехнологія”, Науково-дослідний відділ технології неорганічних продуктів, Міністерство промислової політики України, м. Сєверодонецьк

Захист відбудеться “11” жовтня 2001 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”

Автореферат розісланий “7” вересня 2001 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток виробництва азотних мінеральних добрив ставить завдання по створенню більш ефективних схем одержання азотної кислоти, які повинні забезпечити підвищення концентрації продукційної кислоти та зниження викидів оксидів азоту в атмосферу. Вирішення цих питань можливо шляхом інтенсивного ведення процесу кислотоутворення, а це, в свою чергу, забезпечується високим ступенем окислення оксиду азоту (II), що утворюється у результаті контактного окислення аміаку та постійно виділяється в процесі кислотоутворення. Ця реакція лімітує весь процес одержання азотної кислоти. Її роль є важливою також в схемах очистки викидних газів енергоустановок та інших хімічних виробництв, тому що співвідношення NO/NO_2 у цих газах складає 50/50, а більшість розроблених методів очистки передбачає поглинання NO_2 різними способами. Крім цього, дослідження кінетичних залежностей окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV), які були проведені в статичних умовах, не забезпечують вірогідність опису цього процесу при промисловій реалізації, тому що не урахувують вплив на нього динамічних умов. Наряду з цим, у деяких літературних джерелах вказується на позитивний вплив розвиненої поверхні розподілу фаз “газ – тверде тіло” на процес окислення NO киснем, але дотепер цьому факту не в повній мірі зроблена кількісна оцінка. Таким чином, одержання надійних даних по

протіканню процесу окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV) та його інтенсифікація є важливою задачею, яка повністю не вирішена до теперішнього часу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася за координаційним планом Міністерства освіти України, наказ № 37 від 13.02.97 та за міжнародним проектом INTAS-UA 95-0173.

Мета та задачі дослідження. Мета роботи полягала в визначенні факторів, що впливають на процес окислення оксиду азоту (II) в гомогенних умовах з послідуочим визначенням впливу розвиненої поверхні розподілу фаз “газ – тверде тіло” на ступінь окислення NO, а також в математичному описанні цього процесу з урахуванням гомогенно-гетерогенного характеру його протікання.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі завдання:

- провести експериментальні дослідження процесу окислення оксиду азоту (II) в гомогенних умовах та визначити вплив на процес технологічних параметрів, таких як тиск, температура, вміст в газі оксиду азоту (II) та кисню, а також лінійної швидкості газу;
- вивчити вплив на процес окислення оксиду азоту (II) поверхні насадки при різних технологічних параметрах;
- на підставі одержаних експериментальних даних, розробити математичну модель процесу окислення оксиду азоту (II) киснем з урахуванням його гомогенно-гетерогенного характеру та удосконалити методику розрахунку абсорбційного процесу виробництва неконцентрованої азотної кислоти;
- запропонувати спосіб прискорення лімітуючої стадії – окислення оксиду азоту (II), з метою інтенсифікації всього процесу кислотоутворення.

Об'єкт дослідження – реакція окислення оксиду азоту (II), у тому числі в процесі виробництва неконцентрованої азотної кислоти, а також дослідження в промислових умовах на діючому агрегаті УКЛ.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності процесу окислення оксиду азоту (II) киснем, у тому числі в присутності розвиненої поверхні насадки.

Методи дослідження – проведення експериментальних досліджень процесу окислення NO киснем на напівпромисловій установці у динамічних умовах в присутності насадки та без неї при різних технологічних параметрах.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше дана оцінка впливу гідродинамічних умов на реакцію окислення оксиду азоту (II) киснем на підставі результатів проведених експериментальних досліджень при різних умовах ведення процесу;
- надана якісна та кількісна оцінка процесу окислення оксиду азоту (II) в присутності насадки з розвиненою поверхнею з урахуванням гомогенно-гетерогенного механізму його протікання при різних технологічних параметрах, у тому числі й при постійних гідродинамічних умовах;
- обгрунтовано критерії оцінки інтенсивності кислотоутворення в промислових умовах, доведена необхідність втручання в процес окислення оксиду азоту (II) з метою прискорення, починаючи з середньої частини абсорбційної колони та, на підставі одержаної математичної моделі процесу окислення оксиду азоту (II), розроблено спосіб визначення раціонального співвідношення процесів окислення та абсорбції за умов максимального кислотоутворення.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що вперше отримана

математична модель процесу окислення оксиду азоту (II) у гомогенній фазі, яка дозволяє більш точно описати його протікання в існуючих схемах виробництва азотної кислоти, а також може використовуватися при проектуванні нових технологічних схем переробки та утилізації оксидів азоту.

Встановлений вплив поверхні на процес окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV), а також одержане його математичне описання, дозволяють запропонувати нові конструкції масообмінних елементів у виробництві азотної кислоти і реактори для окислення NO у газовій фазі з метою прискорення процесу окислення NO, що дає змогу зменшити викиди NO_x в атмосферу.

Розроблено і запропоновано алгоритм розрахунку, що забезпечує використання одержаних наукових результатів в практичних цілях, в тому числі при проектуванні схем виробництва азотної кислоти та систем очистки газів від оксидів азоту.

Особистий внесок здобувача:

- розроблена експериментальна установка та методика проведення експериментів;
- проведені експериментальні дослідження по вивченню впливу основних технологічних параметрів та поверхні насадки на процес окислення оксиду азоту (II) у динамічних умовах;
- виконана математична обробка одержаних експериментальних даних і отримано математичні моделі дослідженого процесу з використанням насадки та без неї;
- участь у розробці механізму управління співвідношенням процесів окислення та абсорбції;
- створено алгоритму розрахунку процесів окислення та абсорбції у виробництві азотної кислоти;
- участь у промислових випробуваннях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися на Республіканській науково-технічній конференції “Розвиток технічної хімії на Україні” (Харківська державна академія залізничного транспорту, 1997 р.) та чотирьох міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 1997 - 2000); на розширеному засіданні кафедри технології неорганічних речовин Українського державного хіміко-технологічного університету (м. Дніпропетровськ, 2001 р.); на засіданні кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” (м. Київ, 2001 р.).

Публікації: за темою дисертації опубліковано 7 робіт.

Структура та обсяг дисертації: дисертаційна робота складається з вступу, 3 розділів та додатків. Повний обсяг дисертації складає 153 сторінки; 38 ілюстрацій по тексту; 2 ілюстрації на 2 сторінках; 13 таблиць по тексту; 10 таблиць на 12 сторінках; 6 додатків на 24 сторінках; 120 використаних літературних джерел на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обгрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету і задачі досліджень, наведено загальну характеристику та кваліфікаційні ознаки дисертації.

У **першому розділі** наведено огляд наукової літератури за темою дисертації.

Розглянуто процес отримання неконцентрованої азотної кислоти та фактори, що впливають на його стадії: окислення оксиду азоту (II), та поглинання оксиду азоту (IV). Аналіз літератури показав, що окислення оксиду азоту (II) є лімітуючою стадією кислотоутворення і для її прискорення перевагу віддають зниженню температури, підвищенню тиску, а також створенню підвищених концентрацій кисню та NO в газі, але всі ці методи спричиняють значні додаткові витрати. Майже всі дослідження цього процесу проводилися у статичних умовах без урахування гідродинаміки процесу, що має місце в промисловості. В літературі зустрічаються посилання на гомогенно-гетерогенний характер процесу окислення NO, але не наводяться його механізми та кінетичні закономірності впливу поверхні. На підставі літературного огляду визначено основні задачі дослідження.

У **другому розділі** наведено методику дослідження процесу окислення оксиду азоту (II) у динамічних умовах, а також в присутності насадки з різною

питомою поверхнею в реакторі.

Дослідження проводили на експериментальній установці, головним апаратом якої був реактор, виготовлений із сталі 12X18H10T, з внутрішнім діаметром 0,1 м. В його середній частині передбачено пристрій для розташування насадки. Реактор був обладнаний вентилями для відбору проб газу. Аналіз газу проводили методом окремого визначення складу оксидів азоту (NO і NO₂).

Експериментальні дослідження процесу гомогенного окислення NO в динамічних умовах проводились при таких змінах інтервалу технологічних параметрів: тиск, $p=0,3\text{--}1$ МПа; температура, $T=293\text{--}333$ К; початкова об'ємна частка оксиду азоту (II) в газі, $C_{\text{NO}}=0,08\text{--}8$ %; окисленість газу, $a_{\text{OK}}=50\text{--}93$ %; початкова об'ємна частка кисню в газі, $C_{\text{O}_2}=2\text{--}20$ %; лінійна швидкість газу, $w=0,2\text{--}0,5$ м/с; час окислення, $t=2\text{--}9$ с.

За основний показник процесу приймали ступінь окислення оксиду азоту (II), $a_{\text{ГОМ}}$. Фрагмент масиву експериментальних даних наведено в табл. 1. В ній також наведені результати розрахунку ступеня окислення оксиду азоту (II) виконаному за рівнянням М. Боденштейна для статичних умов, яке досі є загальноновизнаним та широко використовується в розрахунках.

Дані табл. 1 та рис. 1 свідчать про розбіжність інтенсивності окислення оксиду азоту (II) у динамічних умовах у порівнянні зі статичними, причому, при $C_{\text{NO}}=0,1$ %об. експериментальні дані суттєво відрізняються від даних, отриманих по рівнянню М. Боденштейна, $a_{\text{Бод.}}$, в напрямку їх збільшення. Це також знайшло своє підтвердження при порівнянні розрахункових даних з використанням кінетичного рівняння М.. Боденштейна і фактичних показників роботи промислових агрегатів в зоні слабого нітрозного газу, які були одержані при обстежені промислових абсорбційних колон. При підвищенні вмісту оксиду азоту (II) в нітрозному газі до 3 %об. і вище експериментальні дані практично збігаються з даними М. Боденштейна. Найбільше збільшення ступеню окислення спостерігається при часі окислення 2-6 с, подальше підвищення часу не є доцільним для наведеного діапазону технологічних параметрів. Дослідження впливу на процес окислення оксиду азоту (II) температури показали, що при її підвищенні з 293 до 333К ($C_{\text{NO}}=0,1$ %об.; $C_{\text{O}_2}=5$ %об.; $t=3$ с; $p=0,7$ МПа; $w=0,3$ м/с), ступінь окислення оксиду азоту (II) знижується з 0,27 до 0,23 ч.о. Аналогічний вплив температури спостерігається для газу і з більш

високим вмістом NO. Підвищення температури на кожні 10 К приводить до зменшення ступеня окислення оксиду азоту (II) у середньому на 0,01 ч.о.

Таблиця 1

Фрагмент масиву експериментальних даних по дослідженню процесу окислення оксиду азоту (II) в динамічних умовах, де F – фактор, що відповідає за гідродинаміку апарату

p, МПа	C _{NO} , %об.	C _{O₂} , %об.	T, К	t, с	w, м/с	F	a _{ГОМ.} , ч. о.	a _{Бод.} , ч. о.
0,3	0,12	5,2	291	3	0,3	0,16	0,098	0,043
0,3	1,0	4,9	292	9	0,3	0,16	0,565	0,483
0,3	3,2	5,1	290	3	0,3	0,16	0,500	0,452
0,3	3,8	4,8	291	6	0,3	0,16	0,680	0,614
0,3	6,0	5,2	291	9	0,3	0,16	0,823	0,741
0,3	7,9	5,2	293	6	0,3	0,16	0,786	0,578
0,7	0,12	5,3	291	6	0,3	0,25	0,457	0,331
0,7	1,2	5,0	290	3	0,3	0,25	0,659	0,679
0,7	3,3	5,2	291	3	0,3	0,25	0,798	0,821
0,7	4,2	4,8	291	9	0,3	0,25	0,929	0,930
0,7	6,1	5,0	290	9	0,3	0,25	0,946	0,935
0,7	8,1	4,9	293	9	0,3	0,25	0,953	0,886
0,3	2,7	17,0	293	3	0,18	0,099	0,672	0,746
0,3	2,65	17,2	293	3	0,37	0,203	0,704	0,745
0,5	1,6	10,0	290	3	0,14	0,099	0,672	0,751
0,5	1,61	10,1	291	3	0,28	0,198	0,704	0,750
0,7	1,15	7,29	293	3	0,12	0,099	0,671	0,745
0,7	1,2	7,2	292	3	0,24	0,201	0,709	0,753
1,0	0,8	5,1	293	3	0,1	0,1	0,671	0,743
1,0	0,81	5,1	291	3	0,2	0,2	0,707	0,753

Вплив парціального тиску NO, P_{NO}, на процес гомогенного окислення оксиду азоту (II) приведено на рис. 2, з якого видно, що для часу окислення 3 с та початковій об'ємній частці кисню в газі 5% при підвищенні P_{NO} з 0,005 до 0,02 МПа можна спостерігати приріст ступеня окислення з 0,56 до 0,75 ч.о.; при тих же умовах для 6 та 9 с ступінь окислення можна підвищити відповідно з 0,7 до 0,88 ч.о. і з 0,8 до 0,93 ч.о. За характером впливу парціального тиску оксиду азоту (II) на процес окислення NO, в залежності a_{ГОМ.}=f(P_{NO}) можна виділити дві зони: 1 – зона суттєвого впливу (P_{NO}=0,01 МПа); 2 – зона слабого впливу (P_{NO}=0,01-0,025 МПа).

За результатами дослідження впливу парціального тиску кисню, P_{O₂}, на процес окислення NO можливо зробити висновок, що ступінь окислення оксиду азоту (II) значно зростає при підвищенні тиску до 0,05 МПа (для часу окислення NO 6-9 с) та до 0,06 МПа (для часу окислення NO 3 с). Подальше підвищення P_{O₂} (при фіксованому часі окислення) впливає у меншій мірі на збільшення ступеню окислення NO. Результати дослідження процесу гомогенного окислення оксиду азоту (II) при

постійному F-факторі ($F = w \cdot \sqrt{p}$), який відповідає за сталість гідродинаміки в апараті, наведені в табл. 1 та на рис. 3. Дана серія експериментів проводилася при T=const; t=const; p=const та w=const. В цих умовах проведення експериментів на процес окислення оксиду

азоту буде впливати лише гідродинамічний стан у реакторі. З наведеної залежності витікає, що при однакових значеннях F-фактору має місце сталість ступеню окислення оксиду азоту (II). Одержані дані дозволяють варіювати такими параметрами, як лінійна швидкість газу та тиск для досягнення заданої інтенсивності процесу при інших постійних параметрах.

Оперування F-фактором обумовлено його широким використанням для оцінки гідродинамічних умов протікання абсорбції оксиду азоту (IV), а окислення та абсорбція – це два процеси, які неможливо відокремити один від одного в абсорбційній колоні виробництва азотної кислоти.

На підставі проведених експериментальних досліджень процесу гомогенного окислення оксиду азоту (II) у динамічних умовах було одержане математичне рівняння:

$$\alpha_{\text{гом.}} = \frac{\beta}{1 + \beta}, \quad (1)$$

$$\beta = 39,6 \cdot \tau \cdot P_{\text{NO}}^{0,69} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,8} \cdot e^{\frac{5071,4}{R \cdot T}} \cdot w \cdot \sqrt{p}^{0,21}, \quad (2)$$

де b – газодинамічний коефіцієнт; R – універсальна газова стала ($R = 8,31$ Дж/(моль·К)).

Статистична обробка показала адекватність одержаної моделі експериментальним даним (для 174 експериментів, абсолютна помилка більшості експериментів не перевищує 0,07 ч.о.).

Модель дозволяє у розрахунках процесів, де має місце окислення NO до NO₂, урахувати вплив гідродинамічних факторів. Одержану модель можливо перетворити до вигляду:

$$r_{\text{гом.}} = -\frac{dP_{\text{NO}}}{d\tau} = k_{\text{гом.}} \cdot P_{\text{NO}}^{1,69} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,8}, \quad (3)$$

$$k_{\text{гом.}} = 39,6 \cdot e^{\frac{5071,4}{R \cdot T}} \cdot w \cdot \sqrt{p}^{0,21}, \quad (4)$$

де $k_{\text{гом.}}$ – позірна константа швидкості гомогенного окислення оксиду азоту (II) у динамічних умовах.

Різницю порядків реакції окислення оксиду азоту (II) за компонентами від прийнятого у рівнянні М. Боденштейна (третій порядок) можливо пояснити тим, що ця реакція проходить не в чисто кінетичній області, а в перехідній. Тому константа швидкості реакції і залежить не тільки від температури, а й від величини F-фактору (p , w).

Ураховуючи гомогенно-гетерогенний характер процесу окислення оксиду азоту (II) киснем, нами була проведена серія експериментів по вивченню впливу питомої поверхні насадок різних типів на ступінь окислення оксиду азоту (II). Як основні показники, що впливають на процес, ми прийняли висоту шару насадки (H) та її питому поверхню ($S_{\text{пит.}}$). Насадка завантажувалася на спеціально передбачений пристрій у середній частині реактора.

Для визначення впливу поверхні насадки, дослідження проводилися при інтервалах зміни технологічних параметрів аналогічних експериментам по вивченню гомогенного

окислення NO. В експериментах використовувалася насадка: керамічні кільця Рашига 15г15г2 мм з $S_{\text{пит.}}=330 \text{ м}^{-1}$ та керамічні сідла Берля 25 мм з $S_{\text{пит.}}=260 \text{ м}^{-1}$. Вибір типу насадки для досліджень визначався її доступністю, стійкістю в агресивному середовищі, максимальною питомою поверхнею при мінімальній масі та можливістю завантаження до лабораторного реактора з метою моделювання окислення NO у промислових умовах. Фрагмент масиву експериментальних даних наведено в табл. 2.

Залежність ступеня окислення NO з використанням насадки, а, яка має різну питому поверхню та висоту шару при різній початковій об'ємній частині оксиду азоту (II) наведена на рис. 4. З цього рисунка видно, що, як і у випадку гомогенного окислення NO, більшого ступеня окислення можливо досягти з використанням нітрозного газу з більшим вмістом оксиду азоту (II). За даними цього рисунка можливо зробити висновок, що з підвищенням висоти шару насадки в зоні реакції, зменшується час окислення оксиду азоту (II) в об'ємі. В робочому об'ємі реактора насадка займала лише його частку, тому при збільшенні висоти шару насадки зменшується об'єм для гомогенного окислення оксиду азоту (II) і таким чином загальний час перебування газової суміші в робочому об'ємі зменшується. Це теоретично повинно приводити до зниження ступеня окислення, але цього не відбувається через позитивний вплив самої поверхні насадки на процес.

Таблиця 2

Фрагмент експериментальних даних по вивченню окислення оксиду азоту (II) з використанням насадки, де Da – приріст ступеня окислення за рахунок використання насадки; Da/a – питомий приріст ступеня окислення

p , МПа	C_{NO} , % об.	C_{O_2} , % об.	T , К	t , с	H , м	$S_{\text{пит.}}$, м^{-1}	$a^{\text{ГОМ.}}$, ч.о.	a ,		
ч.о.	Da , ч.о.	Da/a , ч.о.								
0,3	1,0	5,1	293	2,9	0,1	260	0,300	0,522	0,222	0,426
0,3	1,0	5,0	290	2,5	0,5	260	0,271	0,646	0,375	0,581
0,3	2,9	5,1	292	2,9	0,1	260	0,471	0,639	0,168	0,263
0,3	3,0	5,0	293	2,5	0,5	260	0,434	0,726	0,291	0,401
0,3	1,1	5,2	291	2,9	0,1	330	0,320	0,575	0,254	0,442
0,3	1,2	5,2	294	2,5	0,5	330	0,297	0,723	0,426	0,590
0,3	3,3	5,3	290	2,9	0,1	330	0,504	0,690	0,185	0,269
0,3	3,0	5,1	291	2,5	0,5	330	0,442	0,780	0,338	0,434
0,7	1,1	5,1	293	2,9	0,1	260	0,637	0,752	0,115	0,153
0,7	1,0	4,9	292	2,5	0,5	260	0,580	0,796	0,216	0,272
0,7	3,1	4,9	294	2,9	0,1	260	0,773	0,845	0,072	0,085
0,7	3,2	5,2	290	2,5	0,5	260	0,764	0,886	0,121	0,137
0,7	1,0	5,1	289	2,9	0,1	330	0,628	0,767	0,139	0,181
0,7	1,2	5,0	292	2,5	0,5	330	0,614	0,848	0,234	0,276
0,7	2,9	5,3	292	2,9	0,1	330	0,779	0,861	0,083	0,096
0,7	3,2	4,8	290	2,5	0,5	330	0,752	0,903	0,150	0,166

За результатами експериментів доведено, що на процес окислення оксиду азоту (II) киснем впливає, як висота шару насадки, так і її питома поверхня, але вплив питомої поверхні є більш суттєвим.

Було встановлено, що зростання тиску приводить до зменшення приросту ступеня окислення NO. Цей факт, на наш погляд, можливо пояснити тим, що при підвищенні тиску зростає парціальний тиск оксиду азоту (II) в нітрозному газі, це прискорює

гомогенне окислення та знижує частку гетерогенного окислення в сумарному окислювальному процесі.

Для більш об'єктивної оцінки впливу поверхні насадки на процес окислення оксиду азоту (II), було введено поняття питомого приросту ступеню окислення NO (Da/a) та побудована залежність впливу на цей параметр вмісту оксиду азоту (II) в газі та питомої поверхні насадки, що використовується (див. рис. 5). З цього рисунка видно, що чим більше вміст оксиду азоту (II) в нітрозному газі, тим вплив насадки на процес окислення є менш суттєвим.

Були також проведені дослідження впливу вмісту кисню на ступінь окислення оксиду азоту (II) в присутності насадки. Показано, що при більшому вмісті кисню в нітрозному газі, вплив питомої поверхні насадки є менш суттєвим.

Дослідження впливу гідродинамічних умов в апараті на ступінь окислення оксиду азоту (II) в присутності насадки проводились при $T=\text{const}$; $t=\text{const}$; $S_{\text{пит.}}=\text{const}$;

$H=\text{const}$; $p_{\text{NO}}=\text{const}$ и $w_{\text{NO}}=\text{const}$. З умов проведення експериментів видно, що на процес окислення NO у даному випадку буде впливати лише лінійна швидкість та тиск газу.

При використанні насадки з питомою поверхнею 260 м^{-1} та висотою її шару $0,3 \text{ м}$ при $F=0,1$, ступінь окислення складає $0,818 \text{ ч.о.}$, а при тому ж значенні F-фактора та

питомої поверхні 330 м^{-1} досягається ступінь окислення NO $0,844 \text{ ч.о.}$

На наш погляд, одержані результати можна пояснити наступним чином. Газофазні реакції можуть протікати одночасно за молекулярним і ланцюговим механізмом або окремо, що залежить від умов ведення процесу. Такі реакції мають гомогенно-гетерогенний характер. Це відноситься і до реакції окислення оксиду азоту (II) киснем. Наявність в реакторі насадки з розвиненою поверхнею дає можливість реалізації ланцюгового механізму, що ініціює зародження радикалів, а також сприяє розриву ланцюгів з утворенням кінцевих продуктів, що також не заперечує протікання процесу через фізичну адсорбцію реагуючих речовин на поверхні насадки.

Гомогенно-гетерогенний характер реакції окислення NO було доведено раніше багатьма авторами. На підставі цього нами запропоновано ланцюговий механізм процесу окислення оксиду азоту (II) в присутності насадки, який пояснює вплив розвиненої поверхні на протікання процесу окислення NO. Проміжною сполукою в запропонованому механізмі є NO_3 , існування якого доводить більшість дослідників.

За результатами проведених експериментів та дослідно-промислових випробувань з використанням насадки ДІАП-3 з питомою поверхнею 103 м^{-1} була одержана математична модель, що адекватно описує приріст ступеня окислення оксиду азоту (II) за рахунок використання насадки:

$$\Delta\alpha = -0,49081 \cdot H^{0,3} \cdot \left(1 - 0,2478 \cdot S_{\text{пит.}}^{0,4} \right) \cdot \left(1 - \alpha_{\text{гом.}} \right) \quad (5)$$

На підставі одержаних математичних моделей (1) та (5) можна записати сумарне рівняння, що ураховує гомогенно-гетерогенний характер протікання процесу:

$$\alpha = \alpha_{\text{гом.}} + \Delta\alpha \quad (6)$$

На підставі цього рівняння було удосконалено стандартний алгоритм розрахунку абсорбційної колони виробництва азотної кислоти.

У **третьому розділі** були вибрані критерії оцінки інтенсивності кислотоутворення для визначення раціонального співвідношення процесів окислення і абсорбції, що протікають в абсорбційній колоні з метою прискорення усього комплексу процесів кислотоутворення. Для цього з використанням даних промислових досліджень, було проаналізовано зміну складу газу, його окисленості, і, як наслідок, розраховано показник інтенсивності кислотоутворення – коефіцієнт корисної дії (ККД) масообмінної тарілки по висоті промислової абсорбційної колоні (рис. 7). Розглядаючи цей рисунок, можливо відмітити, що процес протікає інтенсивно до 15-20 тарілки, про що свідчить зниження вмісту оксидів азоту в газі (переробка). Подальше зниження уповільнюється, що зумовлено зменшенням окисленості нітрозного газу у вказаній зоні, а це, в свою чергу, впливає на весь хід процесу кислотоутворення та ефективність роботи масообмінної тарілки (ККД тарілки знижується). Таким чином, для підтримання інтенсивності процесу на високому рівні, за нашою думкою, ККД не повинно бути менше ніж $0,35 \pm 0,4$ ч.о. Це можливо забезпечити підвищенням окисленості нітрозного газу за рахунок використання насадки в окислювальних об'ємах абсорбційної колоні, але загальне зростання опору колоні не повинно перевищувати 0,01 МПа

Виходячи з цього, з використанням удосконаленого алгоритму, були проведені розрахунки абсорбційної колоні при різних варіантах завантаження насадки в окислювальні зони. Результати наведені на рис. 8. Значний приріст ККД починається, як ми і припускали, при завантаженні насадки починаючи з 15 тарілки. Аналізуючи одержані залежності, найбільш вдалим є варіант Б (див. рис. 8), який забезпечить переробку газу до вмісту оксидів азоту 0,07 % об. на 27 тарілці. За іншими варіантами завантаження такий ступінь переробки досягається на 34 тарілці або потребує підвищення кількості насадки до 30 м^3 , що буде пов'язано з недопустимим підвищенням гідравлічного опору абсорбційної колоні.

Запропоновано варіант удосконаленої технологічної схеми з покращеними показниками у якої збільшено ступінь абсорбції з 99 до 99,7 % та концентрацію продукційної азотної кислоти з 58 до 60 % за рахунок використання розвиненої поверхні за варіантом Б (див. рис. 8). Також було виконано техніко-економічний аналіз запропонованого варіанту, який показав окупність витрат на модернізацію схеми на протязі 14 місяців.

Частково надані рекомендації пройшли промислові іспити на ОАО “Рівнеазот” і впроваджені на Северодонецькому ГПП “Об'єднання Азот”.

У **додатках** наведено масиви одержаних експериментальних даних, аналіз побудованих математичних моделей, розрахунок гідравлічного опору насадок, що використовувалися, акт впровадження наукових розробок на Северодонецькому ГПП “Об'єднання Азот”.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних даних показав, що окислення оксиду азоту (II) є лімітуючою стадією в у технології азотної кислоти, нема єдиної думки по механізму і впливу гідродинамічних умов на процес. Також деякі автори вказують на інтенсифікацію процесу окислення оксиду азоту (II) киснем в присутності розвиненої поверхні, але дотепер цьому факту не дана кількісна оцінка. Таким чином, необхідні подальші дослідження по вивченню цього процесу

- та пошук методів його прискорення.
2. Встановлено розбіжність у ступенях окислення оксиду азоту (II) киснем, одержаних нами та М. Боденштейном. Вперше визначено вплив гідродинамічних умов у реакторі на процес окислення оксиду азоту (II) в газовій фазі на підставі проведених експериментальних досліджень в широких діапазонах зміни технологічних параметрів.
 3. Одержана математична модель, що адекватно описує процес гомогенного окислення оксиду азоту (II) в динамічних умовах для дослідженого діапазону зміни технологічних параметрів. Запропоновано алгоритм розрахунку промислової абсорбційної колони з урахуванням динамічних умов ведення процесу.
 4. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено позитивний вплив поверхні насадки та її характеристик на процес окислення оксиду азоту (II) киснем при різних технологічних параметрах ведення процесу. Побудована математична модель, яка дозволяє оцінювати протікання процесу в присутності в реакторі насадки з розвиненою поверхнею.
 5. Визначено вплив на процес окислення оксиду азоту (II) вмісту кисню в присутності насадки з різними характеристиками. Показано, що використання насадки більш ефективно при вмісті кисню в газі менш ніж 5 %об.
 6. Проведено аналіз окислювальних процесів в промислових умовах (агрегати УКЛ), а також встановлено взаємозв'язок факторів інтенсивності кислотоутворення зі зміною окисленості нітрозного газу по висоті абсорбційної колони і розроблено методику, яка забезпечує прискорення лімітуючої стадії та регулювання співвідношення процесів окислення оксиду азоту (II) і переробки оксиду азоту (IV), що дозволить інтенсифікувати сумарні процеси в промисловій абсорбційній колоні, знизить вміст оксидів азоту у викидних газах, і, як наслідок зменшити витрати на каталітичну очистку.
 7. Запропоновано варіант удосконаленої технологічної схеми з використанням додаткового окислювача в вузлі підготовки газу та окислювальних зон в міжтарілковому просторі абсорбційної колони, що приведе до збільшення ступеня абсорбції NO_x та концентрації продукційної азотної кислоти до 60 %мас., вміст оксидів азоту у викидних газах абсорбції при цьому складе 0,03÷0,01 %об. Дані рекомендації пройшли промислові випробування у ВАТ "Рівнеазот" і частково впроваджені на Сєверодонецькому ГПП "Об'єднання Азот".

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Шапка А.В., Лобойко А.Я., Ворожбян М.И., Костыркин О.В., Кобзев А.В. Способы регулирования соотношения окислительных и массообменных процессов при переработке оксидов азота в азотную кислоту // Сб. научн. трудов ХГПУ "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье", Харьков: ХГПУ, 1998. – Ч.3. – С. 219-221.
2. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Кобзев А.В., Шапка А.В. Исследование процесса окисления оксида азота в динамических условиях // Вестник Харьковского государственного политехнического ун-та. Вып. 90. – Харьков: ХГПУ. – 1999. - С. 69-72.
3. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Кобзев А.В., Шапка А.В. Эффективность влияния

- развитой поверхности насадки на процесс кислотообразования в агрегатах азотной кислоты // Интегрированные технологии и энергосбережение. Ежеквартальный научно-практический журнал. Харьков: ХГПУ. – 1999. - №3. - С. 56-58.
4. Ворожбян М.И., Кобзев А.В. Моделирование процесса кислотообразования на комбинированных массообменных элементах в производстве азотной кислоты // Вестник Харьковского государственного политехнического ун-та. Вып. 78. – Харьков: ХГПУ. – 2000. - С. 61-62.
 5. Ворожбян М.И., Шапка А.В., Кобзев А.В., Маркова Н.Б. Повышение концентрации продукционной кислоты – путь снижения энергозатрат в производстве азотных удобрений // Интегрированные технологии и энергосбережение. Ежеквартальный научно-практический журнал. Харьков: ХГПУ. – 2000. - №1. -С. 13-15.
 6. Ворожбян М.И., Кобзев А.В., Шапка А.В. Влияние поверхности насадки на скорость процесса окисления NO в динамических условиях // Интегрированные технологии и энергосбережение. Ежеквартальный научно-практический журнал. Харьков: ХГПУ. – 2000. №3. – С. 85-90.
 7. Шапка А.В, Ворожбян М.И., Найда Н.С., Маркова Н.Б., Кобзев А.В. Исследование процесса кислотообразования на комбинированных массообменных элементах // Тр. междунар. науч.-техн. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье", Харьков, Мишкольц, Магдебург: ХГПУ, 1997. – С. 172-175.

АНОТАЦІЇ

Кобзев О.В. Гомогенно-гетерогенне окислення NO у виробництві азотної кислоти.
– Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2001.

Дисертація присвячена дослідженню процесу окислення оксиду азоту (II) в динамічних умовах, у тому числі з використанням насадки з розвиненою поверхнею, яка впливає на швидкість процесу, так як він має гомогенно-гетерогенний характер. У дисертації розроблена методика проведення експериментів по дослідженню процесу окислення оксиду азоту (II) у динамічних умовах. Проведені експериментальні дослідження впливу на процес окислення оксиду азоту (II) тиску, температури, об'ємної частки оксиду азоту (II) та кисню в газі, лінійної швидкості газу, а також питомої поверхні насадки.

За результатами одержаних експериментальних даних виведена математична модель, яка адекватно описує процес у динамічних умовах, як з використанням насадки, так і без неї.

Було запропоновано методику регулювання співвідношення процесів окислення та абсорбції в процесі кислотоутворення у абсорбційних колонах виробництва азотної кислоти. Запропоновано варіант технологічної схеми з покращеними показниками. Ключові слова: оксид азоту (II), ступінь окислення, динамічні умови, азотна кислота, поверхня.

Кобзев А.В. Гомогенно-гетерогенное окисление NO в производстве азотной

кислоты. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2001.

Диссертация посвящена исследованию процесса окисления оксида азота (II) в динамических условиях, в том числе с использованием насадки с развитой поверхностью, которая влияет на скорость процесса, так как он имеет гомогенно-гетерогенный характер.

В диссертации разработана методика проведения экспериментов по исследованию процесса окисления оксида азота (II) в динамических условиях. Проведены экспериментальные исследования влияния основных технологических параметров на процесс окисления NO кислородом в динамических условиях под давлением 0,3÷1 МПа, которые позволили установить основные кинетические закономерности этой реакции. Установлены расхождения по степени окисления в динамических и статических условиях (по М. Боденштейну). Определена роль гидродинамического фактора в процессе окисления.

По результатам полученных данных выведена математическая модель, которая адекватно описывает процесс в динамических условиях, как с применением насадки, так и без нее.

Расчитанное удельное приращение степени окисления NO благодаря применению насадки позволило сделать важный для совершенствования технологии вывод о более эффективном использовании предлагаемого технологического приема в зоне абсорбционной колонны, где имеют место пониженные концентрации оксида азота (II) и кислорода.

Создан алгоритм расчета абсорбционного процесса, учитывающий динамические условия окисления, а также влияние поверхности на процесс окисления оксида азота (II). Проведен анализ окислительных процессов в промышленных условиях и обоснован выбор факторов для оценки интенсивности кислотообразования в абсорбционной колонне, на основе которого предложен усовершенствованный вариант технологической схемы производства азотной кислоты (на базе агрегата УКЛ) с использованием дополнительного окислителя в узле подготовки нитрозного газа и дополнительных окислительных зон в межтарелочном пространстве абсорбционной колонны, обеспечивающий стабильность КПД тарелок в ее верхней зоне.

Предложенная методика регулирования соотношения процессов окисления и абсорбции в процессе кислотообразования в абсорбционных колоннах производства азотной кислоты позволила повысить интенсивность окисления оксида азота (II), степень абсорбции и уменьшить содержание оксидов азота в отходящих газах, концентрация продукционной азотной кислоты при этом составит 60 % масс.

Проведен технико-экономический анализ предложенной методики.

Разработанные рекомендации успешно прошли промышленные испытания на ОАО "Ровноазот" и частично внедрены на Северодонецком ГПП "Объединение Азот".

Ключевые слова: оксид азота (II), степень окисления, динамические условия, азотная кислота, поверхность.

Kobzev A.V. Homogenous-heterogeneous oxidation of NO in nitric acid production. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Technical Sciences of the speciality 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University “Kharkiv

Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2001.

This thesis is devoted to the investigation of the process of nitrogen oxide (II) oxidation under dynamic conditions. Experimental investigations of the influence of pressure, temperature, part by volume of nitrogen oxide (II) and oxygen in the gas, linear rate of the gas as well as extended surface of the packing on the process of nitrogen oxide (II) oxidation are carried on.

According to the results of experimental data obtained, mathematical model is proposed. This model adequately describes the process under dynamic conditions both with packing and without it.

The technique of regulation of correlation of the process of absorption and oxidation in the course of acid formation in absorption columns of nitric acid production is offered. The variant of technological scheme with better indices is proposed.

Key words: nitrogen oxide (II), oxidation degree, dynamic conditions, nitric acid, surface.