Cl

Сахаров Илья Юрьевич

МОДЕРНИЗАЦИЯ СТАДИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ АММИАКОМ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Казань 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Махоткин Алексей Феофилактович

Официальные оппоненты:

Почиталкина Ирина Александровна; доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химикотехнологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов», профессор;

Шабельская Нина Петровна, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Экология и промышленная безопасность», заведующий кафедрой.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.

Защита состоится «25» декабря 2025 г. в 10^{00} часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте: https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=557895

Автореферат лиссертации разослан «	>>	2025 г.
ABIODCWCDai Anecepianii pasociani w	//	

Учёный секретарь диссертационного совета 24.2.312.04 кандидат химических наук, доцент



Межевич Жанна Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При наличии резервов увеличения промышленного производства нитрата аммония на стадии гранулирования и стадии выпарки основное актуальное требование к производству нитрата аммония состоит в увеличении производительности стадии нейтрализации растворов азотной кислоты газообразным аммиаком посредством интенсификации процесса при одновременном снижении удельных потерь связанного азота и предотвращением наличия в отходящих газах вредных веществ, загрязняющих выброс и приводящих к потерям продукта. Однако недостатком действующей стадии нейтрализации является пониженная производительность, вследствие низкой пропускной способности по газу и высокого содержания азотной кислоты и нитрата аммония в выходящем газовом потоке. Повышение производительности на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком достигают увеличением числа аппаратов, с соответствующим увеличением капитальных и эксплуатационных затрат.

Таким образом модернизация стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком посредством увеличения пропускной способности по газу с одновременным снижением капитальных затрат и экологической нагрузки технологии на окружающую среду решает актуальную проблему производства нитрата аммония. Работа выполнена в рамках стратегии развития химического и нефтехимического комплекса России на период до 2030 года.

Степень разработанности темы

Технология производства нитрата аммония приведена в монографиях и трудах: Фотинича И.Д., Чернышева А.К., Дубовицкого А.М., Олевского В.М., Атрощенко В.И., Каргина С.И., Позина М.Е., Миниовича В.А., и др. Химико-технологическим основам производства нитрата аммония посвящены работы: Василенко В.И., Ульяновой М.А., Зволинского В.П, Таук М.В., Ковалева В.Н., Еронько О.Н., Головчак А.Н., Robertson P.I., Рубцова А.И. и др. Проблеме повышения производительности и экологии посвящены работы: Кузнецова С.Н., Ардамакова С.В., Будяк А.В., Янковского Н.А., Туголоукова А.В., Рябчикова А.А., Ферда М.Л., Иванова М.Е., Барулина А.Е.

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

Цель работы

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

Задачи исследования

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

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

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

Объект исследования

Стадия нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония.

Предмет исследования

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

Научная новизна и теоретическая значимость работы

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

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

Установлены эффективные технологические параметры лабораторной технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком: подача азотной кислоты в зону реакции проводится в виде циркулирующего раствора, концентрация азотной кислоты в циркулирующем растворе — не более 4% масс, кратность циркуляции — 14, число вихревых контактных устройств в вихревом нейтрализаторе — 3; для процесса очистки — число вихревых контактных устройств в брызготуманоловушке — 2, скорость процесса фильтрации — 0.2 м/с, количество слоев фильтра — 3 (материал фильтра: стекловолокно, фторин, стекловолокно).

Практическая значимость работы

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

Разработан модернизированный способ получения нитрата аммония и устройство для его осуществления, на которые получен патент Российской Федерации, № 2619700, МПК С01С 1/18. Разработанный способ и устройство могут быть рекомендованы к внедрению на предприятиях химической промышленности.

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

Методология и методы исследования

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

Апробация работы

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

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

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

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

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

III Всероссийской научно-практическая конференция с международным участием «Устойчивое развитие, эко-инновации и «зеленые» экономика и технологии», посвященная 90-летию СГЭУ г. Самара2021.

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

Достоверность и обоснованность результатов

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

На защиту выносятся:

- научное обоснование приемов эффективной нейтрализации азотной кислоты, находящейся в паровой и жидкой фазах, аммиаком, характеризуемых определенной последовательностью технологических операций;
- модернизированная технология, новый способ и устройство для нейтрализации азотной кислоты аммиаком в производстве нитрата аммония.

Личный вклад автора:

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

Публикации

Содержание диссертации опубликовано в 13 печатных научных трудах, в том числе 7 научных статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 публикация в изданиях, индексируемых в библиографической базе Scopus, 2 патента, 3 выступления на всероссийских и международных конференциях.

Объём и структура работы

Диссертационная работа включает 137 страниц, состоит из 4 глав, содержит 77 формул, 49 рисунков, 10 таблиц, библиографический список включает 122 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показано, что технология производства нитрата аммония (НА) требует дальнейшей модернизации. При этом обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, которые выносятся на защиту.

В первой главе определено состояние и тенденции развития современного производства нитрата аммония, представлен анализ закономерностей физико-химических процессов, протекающих на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком в производстве нитрата аммония.

Тенденции развития технологии производства нитрата аммония состоят в увеличении единичной мощности агрегата, сокращении потерь связанного азота и уменьшении количества выброса вредных веществ с отходящими газами.

Технология производства нитрата аммония начинается с известной реакции нейтрализации азотной кислоты аммиаком:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 + Q. \tag{1}$$

При этом выделяется большое количество тепла. Тепловой эффект реакции составляет 34600 кал/моль. Тепло реакции используется в процессе концентрирования образующегося раствора методом выпаривания воды. Сырьем для производства является газообразный аммиак и 56 – 59 % раствор HNO₃. Стадия нейтрализации осуществляется в аппаратах-нейтрализаторах барботажного и скрубберного типа. Основными недостатками промышленных аппаратовнейтрализаторов является не только ограничение по производительности, но и высокое содержание вредных веществ в отходящих газах.

Во второй главе раскрыт объект, предмет и методология исследования, представлено описание экспериментальных установок, методик исследования и методов анализа. Приведено описание разработанного устройства для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе (патент РФ, № 2659462, МПК G 01 N 7/04).

В третьей главе представлен анализ результатов экспериментального исследования процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком.

Установлены закономерности процессов нейтрализации азотной кислоты аммиаком в зависимости от концентрации реагентов: выявлен переход от режима химической реакции в газовой фазе (при концентрации $HNO_3 > 4$ %) к режиму абсорбции аммиака (при концентрации $HNO_3 \le 4$ %); установлены зависимости размера образующихся частиц нитрата аммония от концентрации паров в газовой фазе; определены параметры равновесной упругости аммиака над растворами в режиме абсорбции.

Процесс нейтрализации азотной кислоты аммиаком в режиме абсорбции лимитируется массоотдачей аммиака в газовой фазе. Основное сопротивление массопередаче аммиака, сосредоточено в тонкой пленке жидкости на границе раздела фаз. Изменение скорости процесса пропорционально изменению концентрации аммиака в газовой фазе в первой степени. Скорость абсорбции аммиака описывается уравнением:

$$Q_{NH_3} = \beta \Gamma \cdot F \cdot (P_{NH_3} - P_{NH_3}^P)$$
 (2)

где $\beta \Gamma$ – коэффициент массотдачи в газовой фазе;

F – площадь поверхности контакта фаз;

 $P_{NH_3} \ P_{NH_3}^P$ – текущая и равновесная концентрация/упругость аммиака в газе.

Значение равновесной упругости аммиака в исследуемом диапазоне низких концентраций азотной кислоты (менее 4 %) над поверхностью раствора определяется температурой и практически не зависит от концентрации азотной кислоты в жидкости. Наличие равновесной упругости аммиака над растворами азотной кислоты требует наличия в аппарате 3 ступени контакта фаз.

Численное значение коэффициента массоотдачи, при температуре 20° С для экспериментального барботажного устройства составило: $\beta \Gamma = 0,0071$ м/с. Режим абсорбции аммиака раствором азотной кислоты характеризуется последовательностью химических реакций:

$$NH_3(ra3) + H_2O(\pi/nap) = NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (3)

$$NH_4^+ + OH^- + HNO_3 (H^+, NO_3^-) \rightarrow NH_4NO_3 (NH_4^+, NO_3^-) + H_2O$$
 (4)

Влияние температуры на скорость процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком, исследовано объемно-аналитическим методом при фиксированном значении поверхности контакта

фаз в замкнутом объеме при отсутствии конвективного движения фаз, при постоянном давлении, которое поддерживается за счет перемещения подвижного поршня (рис. 1). Определен температурный коэффициент скорости процесса γ_{20} =1,25, энергия активации E_{akt} =10668 Дж/моль.

Зависимость объема прореагировавшего аммиака по времени показывает, что при подаче HNO₃ в аппарат, в конвективном турбулентном режиме, реакция нейтрализации (рис. 2 линия 1) протекает менее чем за одну секунду. Диффузия аммиака (рис. 2 линия 2) через пограничный газожидкостной слой лимитирующая стадия процесса абсорбции. Интенсификация процесса требует применения способов уменьшения толщины пограничного слоя, увеличение площади поверхности контакта фаз, и перемешивания фаз, достигается применением вихревых аппаратов.

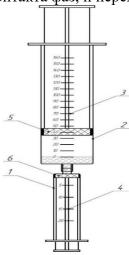


Рисунок 1 — Устройство для определения объема газа участвующего в массообменном процессе в системе газжидкость Патент № 2659462, МПК G 01 N 7/04

- $1 \ddot{E}$ мкость для жидкости. $2 \ddot{E}$ мкость для газа.
- 3, 4 Мерная шкала. 5, 6 Подвижный поршень.

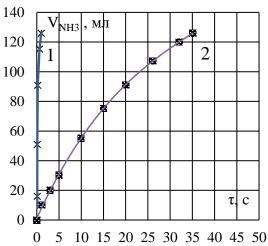


Рисунок 2 — Зависимость объема прореагировавшего аммиака по времени от гидродинамики процесса, 20° C:

- 1 Конвективный турбулентный режим.
- 2 Отсутствие конвективного движения фаз.

Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе, образующегося в процессе нейтрализации азотной кислоты аммиаком от концентрации азотной кислоты в жидкости (рис. 3), показывает, что концентрация частиц нитрата аммония с уменьшением концентрации азотной кислоты в жидкости уменьшается.

При снижении концентрации азотной кислоты в жидкости в 16 раз (от 56% до 3,5%), концентрация частиц нитрата аммония в газовой фазе уменьшается более чем в 500 раз. Сравнение полученных результатов по величине концентрации частиц нитрата аммония и величины равновесного давления паров HNO₃ в газе (по данным Миниовича, Антрощенко и Каргина) показывает, что мольная концентрация частиц нитрата аммония практически равна мольной концентрации паров HNO₃. Следовательно, нужно решать не только проблему очистки отходящих газов от мелких частиц нитрата аммония, но и проблему образования паров азотной кислоты.

При уменьшении концентрации HNO₃ в зоне реакции может быть достигнуто существенное сокращение концентрации паров азотной кислоты и мелких частиц нитрата аммония, на первой по ходу газа ступени контакта фаз в нейтрализаторе. Это говорит о том, что при организации способа подачи азотной кислоты в циркулирующий через нейтрализатор раствор может быть решена сложная научно-техническая проблема сокращения вредного выброса токсичных веществ и одновременного увеличения производительности стадии нейтрализации HNO₃ аммиаком в новой конструкции нейтрализатора. Кроме указанных веществ в газовой фазе присутствует аммиак. Процесс дополнительного образования аммиака и паров азотной кислоты объясняется химической реакцией термического разложения:

$$NH_4NO_3 \stackrel{t}{\Rightarrow} NH_3 + HNO_3 - Q. \tag{5}$$

При этом поглощается большое количество тепла (41730 кал/моль). Реакция термического разложения НА локализована на поверхности раствора и в промышленных условиях протекает как

неравновесный процесс, поскольку газообразные продукты разложения нитрата аммония отводятся из зоны реакции. В промышленном аппарате использования тепла нейтрализации (ИТН) над продукционным (практически нейтральным) 85% раствором нитрата аммония при температуре 138°C за счет термического разложения всегда будет присутствовать концентрация частиц нитрата аммония, которая составит порядка 420 мг/м³, что требует дополнительной очистки сокового пара.

Увеличение концентрации азотной кислоты в жидкости до 4%, увеличивает концентрацию частиц нитрата аммония в газе по реакции термического разложения примерно в полтора раза (относительно нейтрального раствора), последнее требует принятие эффективных технологических приемов и способов снижения концентрации HNO₃ во всем объеме продукционного раствора НА.

Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе от концентрации нитрата аммония в растворе, показывает (рис. 4) что при температуре 100° С над промывным 20% раствором нитрата аммония по реакции термического разложения будет присутствовать на выходе менее 10 мг/м^3 частиц нитрата аммония.

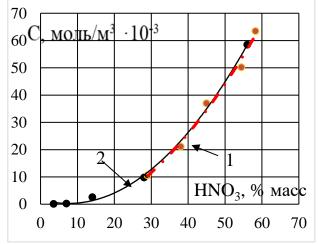


Рисунок 3—Зависимость концентрации паров HNO₃ от концентрации HNO₃ в жидкости при температуре 30°С (Миниович, Антрощенко, Каргин) (1); Зависимость концентрации частиц аэрозоля нитрата аммония в газовой фазе от концентрации азотной кислоты в жидкости при температуре 30°С (2).

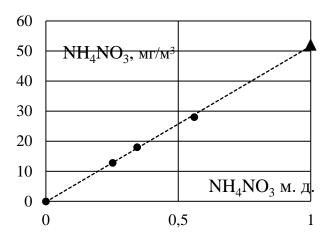


Рисунок 4 — Зависимость концентрации частиц нитрата аммония в газовой фазе от концентрации нитрата аммония в растворе, выраженной в мольных долях при температуре 100° C.

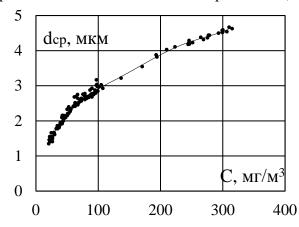
- – экспериментальные данные;
- ▲ литературные данные.

Исследования дисперсного состава частиц нитрата аммония показал, что образующиеся частицы имеют средний размер в пределах 1-5 мкм. Зависимость среднего размера частиц нитрата аммония в газе от концентрации нитрата аммония в газе показывает (рис. 5), что увеличение концентрации приводит к увеличению среднего размера частиц. Эффективный улов частиц данных размеров возможен с применением волокнистых фильтрующих материалов.

Для тонкой очистки отходящих газов от частиц нитрата аммония наиболее эффективны фильтрующие элементы из стекловолокна, включающие дополнительный слой из фторинового волокна. Зависимость эффективности орошаемого фильтра от размера частиц (рис. 6) показывает, что увеличение размера частиц приводит к повышению эффективности фильтрации, что (Ужов, Мягков) говорит об инерционном механизме фильтрации, для которого характерна данная зависимость. Эффективность орошаемого фильтра, состоящего из трех слоев: два слоя стекловолокна и промежуточный слой фторопластового волокна, толщина слоя стекловолокна 4,5 мм, фторопластового 7,5 мм. при скорости фильтрации 0,2 м/с достигает 99,8%, удерживающая способность 0,19 м³/м³, гидравлическое сопротивление 80 мм вод. ст. Эксплуатация фильтра при более высоких скоростях приводит к значительному увеличению гидравлического сопротивления орошаемого фильтра и не может быть рекомендована для массовой очистки газа.

На основе опытного материала, показано, что причинами потерь связанного азота и причинами загрязнения сокового пара являются: газофазная реакция, термическое разложение нитрата аммония, наличие парциального давления аммиака и низкое качество перемешивания фаз

в действующих аппаратах нейтрализаторах. Гидравлическое сопротивление нейтрализатора ИТН достигает 5000 мм вод. ст., подача газа проводится снизу-вверх с помощью барботажных устройств. Последнее ограничивает пропускную способность аппарата по газовой фазе, снижает производительность стадии нейтрализации, вызывает повышенный выброс вредных веществ.



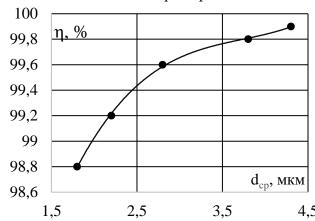


Рисунок 5 — Зависимость среднего размера частиц нитрата аммония в газе от концентрации нитрата аммония в газе

Рисунок 6 — Зависимость эффективности орошаемого фильтра от размера частиц нитрата аммония при скорости фильтрации $0.2~{\rm M/c}$

Новый способ получения нитрата аммония и конструкция вихревого нейтрализатора азотной кислоты аммиаком (Патент РФ, № 2619700, МПК С01С 1/18) с нисходящим способом контакта фаз устойчиво работают в широком диапазоне изменения расхода жидкости и газа по L/G от 3,3 до 12, допускается увеличение соотношения L/G до 20 и более. Гидравлическое сопротивление одной ступени разработанного вихревого аппарата с нисходящим способом контакта фаз при скорости газа в щелях завихрителя 15 м/с и высокой плотности орошения составляет 80 мм вод. ст. Конструкция разработанного промышленного нейтрализатора, включает три вихревые контактные ступени, тогда суммарное гидравлическое сопротивление разработанного промышленного нейтрализатора будет в пределах 240 мм вод. ст., что более чем в 20 раз меньше гидравлического сопротивления действующего нейтрализатора ИТН.

Для очистки отходящих газов разработана брызготуманоловушка с вихревым контактным устройством (ВКУ) и рукавными фильтрами. Гидравлическое сопротивление ВКУ туманоловушки при скорости газа в щелях завихрителя 15 м/с при низком расходе жидкости составляет 80 мм вод. ст. Общее сопротивление (с фильтрами) составляет 160 мм вод. ст.

В четвертой главе приведена разработка эффективной технологии (представленная лабораторным вариантом) нейтрализации азотной кислоты аммиаком, технологической схемы и аппаратов промышленной установки. Основными аппаратами установки являются вихревой нейтрализатор с нисходящим способом взаимодействия фаз и циркуляцией жидкости насосом, две туманоловушки с рукавными фильтрующими элементами. Циркуляция жидкости через вихревой нейтрализатор с помощью насоса уменьшает концентрацию HNO₃ на входе в аппарат с 56-59 % до 2-4 %. Для нейтрализации азотной кислоты аммиаком в новом аппарате нейтрализаторе применен нисходящий способ контакта фаз и предусмотрено трехкратное взаимодействие фаз, в трех последовательно установленных вихревых контактных устройствах. Разработанный аппарат диаметром 2,0 м, высотой 11,0 м, устойчиво работает в широком диапазоне отношения L/G. Производительность по расходу газа составляет 15 тыс.м³/ч. Допускается увеличение расхода газа до 30 тыс.м³/ч и более.

Для очистки отходящих газов от брызг жидкости и остатков частиц аэрозоля предусмотрено две последовательно установленные брызготуманоловушки. Брызготуманоловушки представляют собой вихревой аппарат с рукавными фильтрующими элементами. Вихревое устройство в брызготуманоловушке предназначено для улова остатка брызг жидкости, а рукавные фильтры предназначены для улова мелких частиц тумана. Уловленная жидкость из брызготуманоловушки самотеком перетекает в вихревой нейтрализатор. Очистка газов от мелких частиц НА

осуществляется в рукавных фильтрующих элементах. Внутри аппарата установлено 18 рукавных фильтрующих элементов. Фильтрующий элемент устанавливается на тарелке с помощью фланцевого соединения. Скорость фильтрации газа в пределах 0,15-0,20 м/с.

При скорости газа 0,15-0,20 м/с достигается не только высокая эффективность фильтра, но и предотвращение вторичного брызгоуноса жидкости с наружной поверхности. Выход газа из брызготуманоловушки в верхней части аппарата над фильтрующими элементами. Диаметр патрубка выхода газа 800 мм. Диаметр брызготуманоловушки внизу аппарата 2000 мм, в области рукавных элементов фильтров 4200 мм. Общая высота аппарата 6850 мм. Масса аппарата 9,0 т. Брызготуманоловушка изготовлена сварной конструкции из стали 12X18H10T. Материал фильтрующих элементов — стекловолокно, фторин. Фильтрующий материал выполнен с параллельной укладкой волокон в слое. Параллельная укладка волокон обеспечивает максимум эффективности улова мелких частиц НА. Сравнение массообменных аппаратов по критерию Майкова показывает, что вихревые аппараты эффективнее барботажных устройств, значительно эффективнее насадочных колонн абсорберов и эффективнее скоростных аппаратов Вентури.

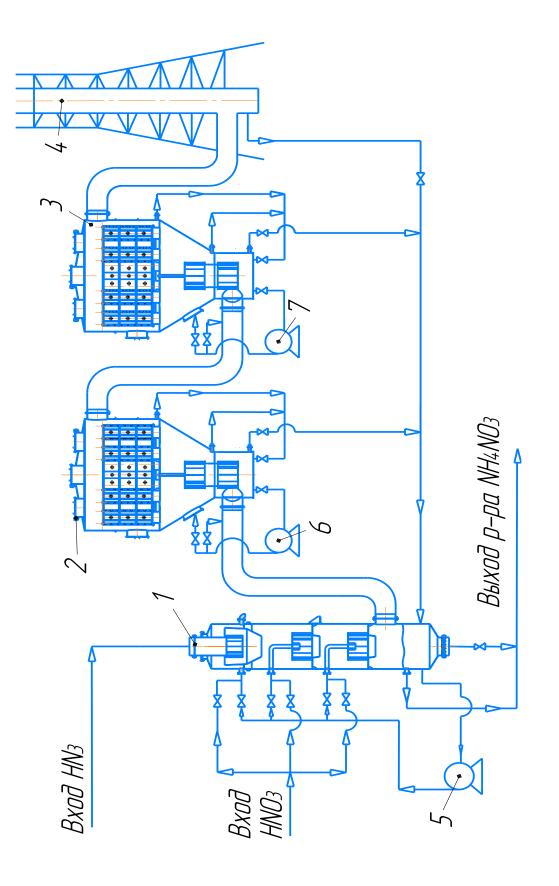
На основе научного обоснования модернизации стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком для увеличения производительности и одновременного сокращения количества вредных веществ в отходящих газах предложены следующие решения:

- сокращение процессов образования токсичных газовых выбросов и повышение производительности достигается модернизированным способом нейтрализации, в котором азотную кислоту и аммиак подают на нейтрализацию сверху вниз корпуса аппарата, при этом газообразный аммиак подают через патрубок в стакан, азотную кислоту подают посредством контура циркуляции на тарелку (Патент РФ, № 2619700, МПК С01С 1/18);
- очистка газового потока от брызг и от аэрозоля нитрата аммония достигается восходящим способом подачи газа в вихревой аппарат, в двух последовательно установленных аппаратах, снабженных вихревыми контактными устройствами и волокнистыми фильтрующими элементами.

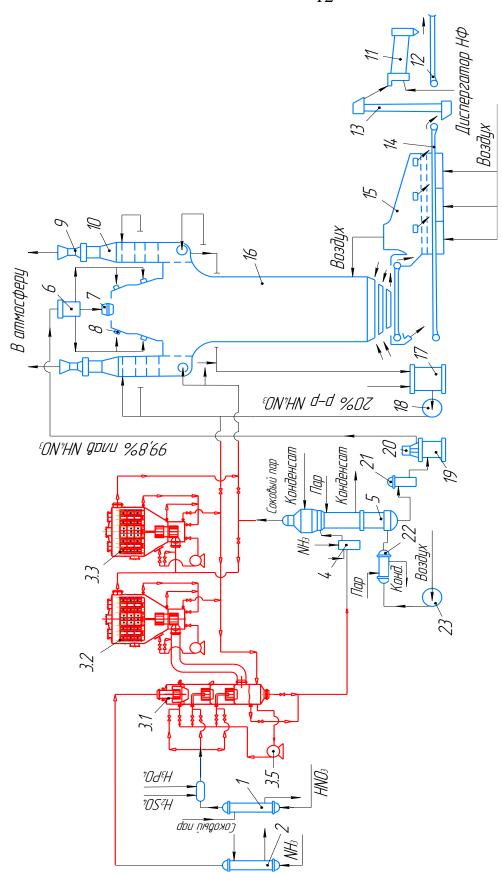
Модернизированная установка на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком, обеспечивает получение НА с повышенным до 99,99 % выходом. Концентрация частиц нитрата аммония в газе на выходе из установки менее $10~\text{мг/м}^3$. Схема модернизированной установки стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства нитрата аммония приведена на рис. 7. Схема интеграции модернизированной установки в агрегат AC-72 производства нитрата аммония приведена на рис. 8. Предотвращенный вред от уменьшения выброса в атмосферу токсичных веществ производства нитрата аммония мощностью 1360~т/сут, при $T_{9\varphi}=270~\text{дней/год}$, за счет внедрения одной вихревой установки нейтрализации азотной кислоты аммиаком составит 2,42 млн. руб./год, за счет сокращения потерь дополнительная прибыль 12,11~млн. руб./год. Технико-экологические показатели разработанной установки и действующих агрегатов производства нитрата аммония на стадии нейтрализации представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Сравнительные технико-экологические показатели разработанной установки и действующих отечественных агрегатов производства нитрата аммония на стадии нейтрализации

Наименование показателя	Модернизированная установка	Отечественные агрегеты	
	Вихревая технология	AC – 72	AC – 72M
Проектная мощность, т/сут	1800	1360	1400
Форсированная нагрузка, т/сут	2800 и более		До 1600
Концентрация НОО3, % масс.	59	58	59
Расходные коэффициенты на 1 т			
Аммиак, кг	213	214	214
Азотная кислота (100%), кг	787,5	788	788
Содержание в соковом паре, нитрат аммония, мг/м ³	10	1800	1800
Число аппаратов нейтрализации на	1	2	2
указанную производительность, шт		_	



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



12,14 — Транспортер; 13 — Элеватор; 15 — Аппарат кипящего слоя; 16 — Башня гранулирования; 17 — Сборник; 18,20 — Насос; 5 — Аппарат выпарной; 6 — Бак напорный; 7, 8 — Грануляторы; 9, 23 — Вентилятор; 10 — Скруббер промывной; 11 — Барабан; 1 — Подогреватель HNO3; 2 — Подогреватель NH3; 3.1 — Вихревой нейтрализатор с нисходящим способом взаимодействия фаз и циркуляцией жидкости; 3.2, 3.3 – Брызготуманоловушка; 3.5– Насос циркуляции жидкости; 4 – Донейтрализатор; Рисунок 8 – Схема интеграции модернизированной установки в агрегат АС-72 производства нитрата аммония 19 – Бак плава; 21 – Фильтр для плава; 22 – Подогреватель воздуха.

13 **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

- 1. Научно обоснованы приемы эффективной нейтрализации азотной кислоты аммиаком с разработкой последовательности технологических операций. Установлено, что в условиях производства нитрата аммония на стадии нейтрализации растворов азотной кислоты аммиаком определяющую роль играет химическая реакция взаимодействия аммиака с парами азотной кислоты, эта реакция протекает менее чем за одну секунду с образованием паров нитрата аммония, которые конденсируются в твердые частицы. Средний размер образующихся частиц зависит от концентрации паров нитрата аммония в газе при концентрации 300 мг/м³ составляет 4,5 мкм, при концентрации 25 мг/м³ составляет 1,5 мкм.
- 2. Установлено, что при уменьшении концентрации азотной кислоты в растворе до 4% и менее, основным процессом на стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком является не химическая реакция взаимодействия аммиака с парами азотной кислоты, а процесс абсорбции аммиака. Значение равновесной упругости аммиака над поверхностью раствора зависит от температуры и не зависит от концентрации азотной кислоты в жидкости. При температуре 100°C, равновесная упругость аммиака над раствором азотной кислоты составляет 167 мм рт. ст. (22291 Па).
- 3. Установлены эффективные технологические параметры лабораторной технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком: подача азотной кислоты в зону реакции проводится в виде циркулирующего раствора, концентрация азотной кислоты в циркулирующем растворе не более 4% масс, кратность циркуляции 14, число вихревых контактных устройств в вихревом нейтрализаторе 3; для процесса очистки число вихревых контактных устройств в брызготуманоловушке 2, скорость процесса фильтрации 0,2 м/с, количество слоев фильтра 3 (материал фильтра: стекловолокно, фторин, стекловолокно).
- 4. Разработана эффективная технология (представленная лабораторным вариантом) нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Основным преимуществом разработанной технологии является: сокращение потерь связанного аммиака и получение нитрата аммония с повышенным до 99,99% выходом, уменьшение гидравлического сопротивления аппаратов от 5000 мм вод. ст. до 960 мм вод. ст., увеличение производительности технологии нейтрализации по газовой фазе в 2-4 раз.
- 5. Разработан модернизированный способ получения нитрата аммония и устройство для его осуществления, на которые получен патент Российской Федерации, № 2619700, МПК С01С 1/18. Разработанный способ и устройство может быть рекомендован к внедрению на предприятиях химической промышленности.

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. Махоткин, И.А. Экспериментальное исследование эффективности улова тумана аммиачной селитры волокнистыми фильтрами / И.А. Махоткин, **И.Ю. Сахаров**, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, М.Р. Касимов // Вестник Казанского технологического университета. − 2013. − Т. 16, № 14. − С. 71-73.
- 2. Махоткин, И.А. Закономерности кинетики абсорбции аммиака азотной кислотой в условиях производства аммиачной селитры / И.А. Махоткин, **И.Ю. Сахаров**, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 14. С. 74-75.
- 3. Махоткин, И.А. Разработка вихревой технологии абсорбции аммиака азотной кислотой для производства аммиачной селитры / И.А. Махоткин, **И.Ю. Сахаров**, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, М.Р. Касимов, И.В. Степанов, О.А. Конон // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 14. С. 76-82.
- 4. **Сахаров, И.Ю.** Экспериментальное исследование термического разложения аммиачной селитры в растворе / И.Ю. Сахаров, И.А. Махоткин, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 20. С. 135-136.
- 5. **Сахаров, И.Ю.** Экспериментальное исследование процесса испарения воды из растворов аммиачной селитры / И.Ю. Сахаров, И.А. Махоткин, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 22. С. 41-42.
- 6. **Сахаров, И.Ю.** Исследование процесса нейтрализации растворов азотной кислоты аммиаком на модели аппарата периодического действия / И.Ю. Сахаров, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, И.А. Махоткин, Р.В. Дурник, Р.Ф. Сабиров // Бутлеровские сообщения. 2019. Т.58, № 6. С. 110-113.
- 7. Андреева, Д.В. Исследование гидравлического сопротивления вихревых аппаратов для повышения производительности стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком производства аммиачной селитры / Д.В. Андреева, **И.Ю. Сахаров**, И.А. Махоткин, А.О. Трусов, В.И. Петров, Ю.Н. Сахаров, А.Ф. Махоткин // Вестник технологического университета. 2023. Т. 26, № 11. С. 63-67.

Публикации в изданиях, индексируемых в библиографической базе Scopus.

1. **Sakharov, I.U.** Determination the phase contact surface size of nitric acid with ammonia neutralization process for the ammonium nitrate production / I.U. Sakharov, A.F. Makhotkin, U.N. Sakharov, I.A. Makhotkin // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2021. – V. 815. – Article 012015 (Scopus, WOS)

Патенты:

- 1. Патент РФ, № 2619700, МПК С01С 1/18. Способ получения аммиачной селитры и устройство для его осуществления: № 2016113051: заявл. 05.04.2016: опубл. 17.05.2017 / **И.Ю. Сахаров**, И.А. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, А.Ф. Махоткин; заявитель, патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ».
- 2. Патент РФ, № 2659462, МПК G01N 7/04. Устройство для определения объема газа, участвующего в массообменном процессе в системе газ-жидкость: № 2017122505: заявл. 26.06.2017: опубл. 02.07.2018 / Ю.Н. Сахаров, А.Ф. Махоткин, **И.Ю. Сахаров**, И.А. Махоткин; заявитель, патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Материалы конференций и конкурсов:

1. Сахаров, И.Ю. Моделирование и оптимизация химико-технологического процесса абсорбции аммиака растворами азотной кислоты производства аммиачной селитры / И.Ю. Сахаров, И.А. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, А.Ф. Махоткин // Российско-американская научная школаконференция «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и реакторных

- систем» г. Казань 2016 "AMERICAN RUSSIAN CHEMICAL ENGINEERING SCIENTIFIC SCHOOL «ARChESS–2016»" (стендовый доклад).
- 2. Сахаров, И.Ю. Разработка способа интенсификации процесса нейтрализации азотной кислоты аммиаком с одновременным сокращением содержания вредных веществ в отходящих газах производства аммиачной селитры. // Конкурс «50 лучших инновационных идей для республики Татарстан». Диплом по проекту. Номинация ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг». Казань 2016.
- 3. **Сахаров, И.Ю.** Научные основы способа интенсификации процесса абсорбции газов в вихревых аппаратах с одновременным решением экологических проблем производства аммиачной селитры и других производств / И.Ю. Сахаров, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, И.А. Махоткин, А.Д. Попов // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов (Казань, 2021 г.). С. 1986-1992
- 4. **Сахаров, И.Ю**. Механизм процесса нейтрализации раствора азотной кислоты аммиаком в технологии производства аммиачной селитры. / И.Ю. Сахаров, А.Д. Попов, Д.В. Андреева // Всероссийская студенческая научно-практическая междисциплинарная конференция «Молодёжь. Наука. Общество.» г. Тольятти 2021. С. 863-866.
- 5. **Сахаров, И.Ю.** Сокращение выбросов вредных веществ и интенсификация технологии производства аммиачной селитры / И.Ю. Сахаров, А.Ф. Махоткин, Ю.Н. Сахаров, И.А. Махоткин // III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Устойчивое развитие, эко-инновации и «зеленые» экономика и технологии» (Самара, 2021 г.) С. 187-191.
- 6. Сахаров, И.Ю. Разработка конструкции аппарата брызготуманоловушки для санитарной очистки отходящего газового потока производства аммиачной селитры / И.Ю. Сахаров, А.Д. Попов, Д.В. Андреева // «Жить в XXI веке 2022»: материалы конкурса научных работ студентов и аспирантов КНИТУ; Казань 2022.
- 7. Сахаров, И.Ю. Освобождение от вредных выбросов в воздух технологии производства аммиачной селитры. / И.Ю. Сахаров, А.Д. Попов, Д.В. Андреева // «Жить в XXI веке 2024»: материалы конкурса научных работ студентов и аспирантов КНИТУ; Казань 2024.
- 8. Сахаров, И.Ю. Исследования фильтрующих материалов. / И.Ю. Сахаров, А.Д. Попов, Н.М. Нургалиев, Ю.Н. Сахаров // «Жить в XXI веке 2025»: материалы конкурса научных работ студентов и аспирантов КНИТУ; Казань 2025.

Учебные пособия:

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

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

Заказ №<u>____</u> Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский Технологический университет» 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68