

Основной причиной разработки вихревой технологии абсорбции аммиака азотной кислотой для производства аммиачной селитры является большая концентрация токсичных веществ в газе после действующего абсорбера аммиака из газов дистилляции и после действующего нейтрализатора аммиака из сети предприятия [1]. Концентрация аммиака, паров азотной кислоты и тумана аммиачной селитры в газе после действующего абсорбера в десятки раз больше допустимых норм. Последующая очистка отходящих газов не удовлетворяет современным требованиям. Потери аммиака и азотной кислоты в окружающую среду достигают несколько тысяч тонн в год. Рис. 1 Схема вихревой установки комплексной технологии абсорбции аммиака из газов дистилляции и аммиака из сети предприятия производства аммиачной селитры

Схема предлагаемой промышленной установки абсорбции аммиака из газов дистилляции с последующей эффективной очисткой отходящих газов представлена на рис.1. Основными элементами установки являются: два последовательно установленных нейтрализатора в виде вихревых абсорберов аммиака с нисходящим способом взаимодействия фаз (1,2), две последовательно установленные брызготуманоловушки (3,4), четыре смесителя (5,6,7,8), насосы для циркуляции жидкости (9,10,11,14), 12 – аварийная ёмкость, 13 – промежуточная ёмкость. Процесс абсорбции аммиака начинается в первом по ходу газа вихревом нейтрализаторе (1) [2,3,4]. Далее по тексту будем называть – в вихревом абсорбере (1). Вихревой абсорбер аммиака (см. рис. 2) представляет собой цилиндрический аппарат, внутри которого установлены последовательно три вихревых устройства, работающие в режиме нисходящего способа контактирования фаз. Первое по ходу газа вихревое устройство является пленочным и выполнено из титана. Два нижних вихревых устройства являются распылительными и выполнены из стали 12Х18Н10Т. Жидкость, выходящая из первого вихревого абсорбера, проходит последовательно два смесителя с азотной кислотой и возвращается на циркуляцию с помощью насоса (9). Исходная азотная кислота с концентрацией около 50% вводится после абсорбера аммиака и перетекает с циркулирующей жидкостью в смеситель (5). Затем жидкость перетекает во второй смеситель (6). Из смесителя (6) раствор NH_4NO_3 поступает в смеситель (7) и перетекает в смеситель (8). Емкость (13) является продукционной. Емкость (12) является аварийной емкостью. Процесс абсорбции аммиака в вихревом абсорбере осуществляется следующим образом. Газовый поток входит в аппарат сверху через верхний цилиндрический патрубок диаметром 800мм. Патрубок входа газа имеет внизу завихритель с глухим нижним основанием. Завихритель представляет собой набор пластин, между которыми образованы тангенциальные щели для раскручивания газового потока. Всего в завихрителе 10 пластин. Выходящий из щелей завихрителя газовый поток движется вниз между завихрителем и конусной обечайкой. Рис. 2 Вихревой абсорбер аммиака Жидкость, поступающая от насоса (9) входит в

верхнюю часть вихревого абсорбера на тарелку в область между корпусом аппарата и конусной обечайкой. Для равномерности распределения жидкости на входе установлено 4 патрубка ввода жидкости. Входящая жидкость равномерно перетекает через верхний край конической обечайки и образует кольцевой слой падающей жидкости. Газовый поток, выходящий из щелей завихрителя, интенсивно контактирует с жидкостью. За счет энергии газового потока жидкость начинает раскручиваться. Поверхностный слой, стекающей жидкости, при этом интенсивно турбулизируется энергией газового потока. Скорость газового потока в щелях завихрителя находится в пределах 10 – 30 м/с. В зоне контакта фаз начинается интенсивная абсорбция аммиака. В результате химической реакции нейтрализации выделяется большое количество тепла. $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3 + Q$ (1) За счет интенсивного выделения тепла температура жидкости резко увеличивается и соответственно резко увеличивается агрессивность среды. Для предотвращения коррозии верхняя часть аппарата выполнена из титана. Для облегчения ремонта верхней части аппарата предусмотрено фланцевое соединение, расположенное на корпусе аппарата. Кроме того предусмотрена возможность демонтажа завихрителя вместе с патрубком входа газа. Жидкость после пленочного контакта с газом в конусной обечайке падает вниз в виде турбулизованного кольцевого слоя через центральное отверстие, которое расположено внизу конусной обечайки. Диаметр отверстия 900 мм. Толщина кольцевого слоя жидкости находится в пределах 50 – 80 мм. Образуется кольцевой «водопад». Газовый поток двигается вниз внутри кольцевого слоя жидкости, а затем пронизывает через диспергированный слой жидкости. Происходит интенсивный контакт фаз. Диспергированный поток жидкости падает вниз, и ударяется о глухое верхнее основание нижележащего завихрителя. При этом образуются брызги жидкости, которые разлетаются в разные стороны, образуя очередную завесу для газового потока. Газовый поток вместе с жидкостью входит внутрь второго завихрителя. Внутри завихрителя газ интенсивно раскручивается, образуется большое количество струй газо-жидкостного потока. Факела брызг жидкости от одной пластины летят до другой пластины и мгновенно превращаются на каждой пластине в турбулированную пленку жидкости. Пленка жидкости опять срывается с пластины и опять превращается в факел брызг. Если смотреть внутрь завихрителя сверху, то можно увидеть столько факелов диспергированной жидкости, сколько пластин имеет завихритель. Происходит быстрое многократное обновление активной поверхности контакта фаз, что требуется для интенсификации абсорбции аммиака. Интенсивное перемешивание жидкости внутри вихревого устройства благоприятствует равномерному протеканию реакции нейтрализации по всему объему жидкости, ликвидируя локальные перегревы жидкости и ликвидируя нежелательный процесс интенсивной десорбции паров азотной кислоты. Из вихревого

распылительного устройства газо-жидкостной поток поступает на конусную обечайку, где опять образуется кольцевой падающий слой жидкости. Газ опять пронизывает жидкостную завесу, и процесс взаимодействия фаз повторяется в третьем завихрителе в точно такой же последовательности, как и в предыдущем вихревом устройстве. Газовый поток выходит из аппарата под нижней тарелкой через боковой патрубок диаметром 800мм. Жидкость выходит из аппарата внизу через патрубок так же диаметром 800мм. Разработанный способ взаимодействия фаз в трех последовательно установленных вихревых устройствах с мощной циркуляцией жидкости практически полностью ликвидирует нежелательный процесс десорбции HNO_3 и ликвидирует вероятность проскока газа без интенсивного контакта с жидкостью. Коэффициент полезного действия аппарата по абсорбции аммиака при этом составляет 99,9%. (2) Следует отметить, что в газе на выходе из аппарата содержатся остатки паров аммиака, концентрация которого приближается к равновесной. (3) Кроме остатков паров NH_3 в газовой фазе появляются пары HNO_3 концентрация которых так же близка к равновесной. (4) Известно, что равновесная упругость паров HNO_3 существенно увеличивается не только с увеличением концентрации азотной кислоты, но и с увеличением температуры. Температура жидкости внутри абсорбера более 115°C . По этой причине в действующем нейтрализаторе входящая азотная кислота быстро испаряется и реакция нейтрализации протекает не только в жидкой, но и в газовой фазе. При этом интенсивно образуется туман аммиачной селитры. Очистка отходящих газов от мелкодисперсного тумана методом абсорбции не позволяет уловить туман. Экспериментальное исследование показало, что даже после эффективных волокнистых фильтров наблюдается большое количество тумана аммиачной селитры. Объясняется это тем, что туман аммиачной селитры не только улавливается, но и вновь образуется в газе после волокнистых фильтров, так как после фильтров имеется смесь паров аммиака и паров азотной кислоты. Поэтому для сокращения в газовой фазе концентрации тумана аммиачной селитры и концентрации паров азотной кислоты нужно стремиться проводить реакцию нейтрализации не в газовой фазе, а в жидкой фазе. Для этого концентрация азотной кислоты в жидкости должна быть резко уменьшена. Исследование показало, что при уменьшении концентрации азотной кислоты в жидкости до 23% обеспечивается минимум скорости десорбции паров азотной кислоты. Объясняется это тем, что раствор азотной кислоты с концентрацией HNO_3 в жидкости 2 – 3% является хорошим экстрагентом. Обнаруженное явление подтверждается не только при абсорбции аммиака, но и при абсорбции паров азотной кислоты. На этой основе вводить исходный раствор азотной кислоты с концентрацией около 50% необходимо не в абсорбер, а в поток жидкости после абсорбера, обеспечивая одновременно циркуляцию жидкости. При расходе азотной кислоты по материальному балансу для ОАО «КуйбышевАзот» около 46

т/ч производительность насоса, обеспечивающего циркуляцию жидкости должна быть: (5) При этом насос должен поднимать жидкость из смесителя в абсорбер на высоту 15м. В общем виде скорость химической реакции нейтрализации в жидкости зависит от концентрации растворенного аммиака и концентрации азотной кислоты в жидкости: (6) Известно, что скорость реакции нейтрализации практически мгновенна. В условиях избытка азотной кислоты уравнение скорости реакции (6) принимает вид: (7) Механизм процесса нейтрализации состоит из двух последовательных стадий: стадия массообменного процесса абсорбции аммиака и стадия быстрой химической реакции в жидкости. Если принять, что скорость химической реакции по уравнению (7) больше скорости массообменного процесса абсорбции аммиака, то лимитировать будет массообменный процесс. При мгновенной химической реакции на границе раздела фаз процесс будет лимитироваться массоотдачей в газовой фазе. Для дальнейшей интенсификации процесса требуется интенсификация отвода продукта реакции (NH_4NO_3) от границы раздела фаз в объём жидкости. Следовательно, для ускорения процесса абсорбции аммиака необходимы аппараты, которые обеспечивают не только высокую степень турбулизации газа, но и быстрое обновление поверхности контакта фаз с перемешиванием жидкости. Этим требованиям наиболее полно удовлетворяют вихревые аппараты. Следует отметить, что вихревые аппараты обеспечивают максимум величины технико-экономического критерия Майкова. Величина критерия Майкова представляет собой отношение количества переданного вещества к сумме капитальных и эксплуатационных затрат. (8) где β коэффициент массопередачи; K – капитальные затраты; $\mathcal{E}$ – эксплуатационные затраты. По критерию Майкова вихревые аппараты в десятки раз эффективнее насадочных колонн, значительно эффективнее тарельчатых аппаратов с барботажными устройствами и эффективнее скоростных распылительных аппаратов типа трубы Вентури. Поэтому разработанная конструкция вихревого абсорбера с нисходящим потоком взаимодействующих фаз является перспективной для увеличения производительности и интенсификации абсорбции аммиака в производстве аммиачной селитры. Разработанная конструкция абсорбера аммиака является необходимой не только для замены действующего нейтрализатора, но и для создания перспективной высокопроизводительной технологии. Новый подход к проектированию абсорбера аммиака практически не имеет ограничения по производительности. Высокоэффективный вихревой аппарат с нисходящим способом взаимодействия фаз испытан в ОАО «Березниковский содовый завод» для интенсификации абсорбции аммиака в производстве кальцинированной соды на стадии абсорбции газов после колонн дистилляции [8,9,10]. При этом достигнуто: значительное повышение степени абсорбции аммиака, сокращение потерь аммиака в окружающую среду, сокращение материалоемкости аппарата (в десятки раз) и сокращение

гидравлического сопротивления аппарата с 600 – 800мм. вод. ст. до 10 – 15мм вод. ст. Кроме того, разработанные высокопроизводительные вихревые аппараты с нисходящим способом взаимодействия фаз испытаны в ООО ПГ «Фосфорит» МХК Еврхим г. Кингисепп для интенсификации процессов осушки газов серной кислотой и абсорбции серного ангидрида в крупнотоннажном производстве серной кислоты [6]. По сравнению с действовавшей ранее насадочной колонной, разработанный вихревой аппарат абсорбции SO₃ обеспечил сокращение материалоемкости абсорбера с 250 тонн до 11 тонн. Гидравлическое сопротивление вихревого абсорбера при расходе газового потока 80 тыс. м³/ч составило 70 мм. вод. ст. Диаметр вихревого абсорбера SO₃ при этом 3,2м, высота 11,0м. Аппарат выполнен из стали ЭИ-943, которая обеспечивает надежную коррозионную стойкость. Степень осушки газов и степень абсорбции серного ангидрида серной кислотой в новых вихревых аппаратах вместе с последующей фильтрацией газов для улова тумана составила 99,99%. Разработанный вихревой аппарат абсорбции аммиака для условий производства аммиачной селитры ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти имеет диаметр 2,0м и высоту 11,0м. Потребность завода по производительности аппарата по расходу газа на сегодня составляет 15тыс. м³/ч. Возможная перспективная производительность составляет 30 тыс. м³/ч. Разработанный аппарат обеспечивает устойчивую работоспособность в широком диапазоне изменения производительности от нуля до максимального значения. Жидкость, входящая в вихревой абсорбер за счет мощной циркуляции, имеет кислый характер с концентрацией азотной кислоты 2-3%. В процессе абсорбции аммиака внутри абсорбера кислота нейтрализуется. Однако в газе остается небольшое количество аммиака. Для нейтрализации остатков аммиака в технологии предусмотрен второй вихревой абсорбер, конструкция которого идентична. Однако при интенсивном взаимодействии фаз работа любого абсорбера сопровождается брызгоуносом жидкости. В специфичных условиях абсорбции аммиака раствором азотной кислоты в горячем газе всегда будут присутствовать не только брызги жидкости, но и туман токсичных веществ. Поэтому для очистки отходящих газов от брызг жидкости и остатков тумана в новой технологии предусмотрена двухступенчатая очистка отходящих газов в двух последовательно соединенных брызготуманоловушках. Брызготуманоловушка представляет собой вихревой аппарат с рукавными фильтрующими элементами [5]. Вихревое устройство в брызготуманоловушке предназначено для улова брызг жидкости, а рукавные фильтры предназначены для улова частиц мелкодисперсного тумана. Уловленная жидкость из брызготуманоловушки самотеком перетекает в ёмкость с мешалкой второй стадии абсорбции аммиака. Схема брызготуманоловушки представлена на рис. 3. Брызготуманоловушка работает следующим образом. Газовый поток по касательной входит внизу брызготуманоловушки в область между тарелкой и

днищем аппарата. Крупные капли жидкости за счет центробежных сил оседают на цилиндрической обечайке корпуса аппарата и стекают на дно. Снизу аппарата жидкость отводится через боковой патрубок. Мелкие капли жидкости увлекаются газовым потоком и вместе с газом поступают внутрь нижнего завихрителя, который расположен между тарелкой и дном аппарата. Нижний завихритель в брызготуманоловушке представляет собой набор пластин, между которыми образованы щели для входа газа. Дно завихрителя глухое. Вверху завихритель имеет центральное отверстие. Газовый поток внутри завихрителя интенсивно вращается и поднимается вверх, проходит цилиндрическую обечайку и входит внутрь верхнего завихрителя с глухим верхним основанием. Газовый поток после выхода из верхнего завихрителя получает вращательное движение в области между завихрителем и коническим корпусом аппарата. Капли жидкости отжимаются к внутренней поверхности цилиндрической обечайки между завихрителями и превращаются в движущуюся вверх пленку жидкости. По мере движения пленки жидкости вверх, жидкость выходит из щелей верхнего завихрителя. Вращение газового потока в области между верхним завихрителем и коническим корпусом аппарата приводит к тому, что капли жидкости, вылетающие из верхнего завихрителя за счет центробежных и гравитационных сил, оседают на конической обечайке корпуса аппарата и стекают на тарелку. Рис. 3 Брызготуманоловушка Уловленная жидкость с тарелки отводится через боковой патрубок в ёмкость с мешалкой второй ступени абсорбции аммиака. При необходимости организации в брызготуманоловушке дополнительной абсорбции газов жидкость с тарелки может циркулировать через нижний завихритель. При этом циркуляция жидкости достигается без применения насоса. Как уже упоминалось, газовый поток кроме капель жидкости содержит частицы мелкодисперсного тумана. Мелкодисперсный туман в поле центробежных сил не оседает. Последнее объясняется тем, что силы трения газового потока о частицы тумана значительно больше центробежных сил. Поэтому эффективная очистка газов от частиц мелкодисперсного тумана в брызготуманоловушке осуществляется с помощью рукавных фильтрующих элементов. Внутри аппарата установлено 18 рукавных фильтрующих элементов. Рукавный фильтрующий элемент представляет собой пористый стакан с глухим верхним основанием. Фильтрующий элемент устанавливается с помощью фланцевого соединения на патрубок, который приварен к тарелке. Скорость фильтрации газа находится в пределах 0,1 – 0,2 м/с. При указанной скорости фильтрации газа обеспечивается предотвращение вторичного брызгоуноса жидкости с наружной поверхности рукавного фильтра. Уловленная фильтром жидкость стекает вниз по наружной поверхности фильтрующего элемента. Жидкость стекает на тарелку фильтров и через боковой патрубок выводится из аппарата. Монтаж и демонтаж фильтрующих элементов осуществляется сверху аппарата через люк лазы. Всего

на крышке аппарата предусмотрено шесть люк – лазов, диаметр которых больше диаметра фланцевого соединения фильтрующего элемента. Выход газа из брызготуманоловушки осуществляется в верхней части аппарата над фильтрующими элементами. Диаметр патрубка входа и выхода газа 800мм. Диаметр брызготуманоловушки внизу аппарата 2000мм. Диаметр брызгоголовушки в области фильтрующих элементов 4200мм. Общая высота аппарата 6850мм. Масса аппарата 9,0т. Брызготуманоловушка изготовлена сварной конструкции из стали 12Х18Н10Т. Материал фильтрующих элементов – иглопробивное полипропиленовое волокно. Между двух полипропиленовых слоёв расположен стекловолоконный фильтрующий дренажный слой. Перспективные фильтрующие элементы должны быть выполнены на основе параллельной укладки волокон. Параллельная укладка волокон обеспечивает максимум эффективности улова мелкодисперсного тумана [7]. Фильтр повышенной эффективности желательно устанавливать во второй по ходу газа брызготуманоловушке. Конструкция брызготуманоловушки и конструкция вихревого аппарата с нисходящим способом взаимодействия фаз предусматривает применение смотровых стекол для визуального наблюдения и люк – лазов в каждой области аппаратов для осмотра и ремонта.

Промежуточными аппаратами для перемешивания жидкости является четыре ёмкости с мешалками (5,6,7,8). Все четыре ёмкости имеют одинаковую конструкцию. Перемешивающий аппарат выполнен в виде цилиндрической ёмкости с эллиптическими днищами. Рубашка для охлаждения, или нагревания жидкости не предусматривается. Схема аппарата представлена на рис. 4. Аппарат устанавливается вертикально. Диаметр аппарата 2200мм. Высота аппарата вместе с приводом 6500мм. Масса аппарата 3,7 т. аппарат выполнен сварной конструкции из стали 12Х18Н10Т. внутри аппарата установлен вал с четырьмя мешалками. Мешалки имеют разборную конструкцию, посажены на валу на шпонке и закрепляются на валу с помощью болтов. Число оборотов мешалки 30об/мин. Вал имеет электрический привод, который устанавливается сверху аппарата. На крышке аппарата предусмотрено два люк лаза диаметром 500мм. Вход и выход циркулирующей жидкости осуществляется через патрубки диаметром 800мм. В первый по ходу жидкости смесительный аппарат (5) жидкость вводится через нижний патрубок, а выводится через верхний. При этом первый по ходу жидкости смеситель (5) всегда заполнен жидкостью до верхнего патрубка выхода жидкости из аппарата. В каждом аппарате предусмотрен воздушник в виде технологического патрубка, который установлен на крышке аппарата. Воздушник соединен с газоходом. Вал мешалки состоит из двух частей, что позволяет упростить монтаж и демонтаж вала. Внизу вала мешалки установлен подпятник в виде подшипника скольжения. Второй по ходу циркулирующей жидкости смесительный аппарат имеет вход жидкости сверху, в выход снизу. Это необходимо в связи тем, что при включении

насоса циркуляции жидкости уровень жидкости во втором аппарате временно уменьшается. Рис. 4 Аппарат перемешивающий. Продукционная жидкость из второго по ходу жидкости смесителя отводится снизу через перелив, который обеспечивает необходимый уровень жидкости во втором смесителе. Перелив соединен с воздушником. Переток жидкости из аппарата (6) в аппарат (7) осуществляется с помощью переточной трубы $Dy = 200$ имеющей воздушник. С помощью переточной трубы обеспечивается постоянный уровень жидкости в аппарате (6). Разработанная технология абсорбции газов, состоящая из двух вихревых абсорберов и двух брызготуманоловушек обеспечивает степень абсорбции аммиака более 99,99% и суммарную концентрацию в газе токсичных компонентов на выходе менее 0,1г/м³. Для полной нейтрализации оставшихся веществ в брызготуманоловушке предусмотрен регулируемый ввод аммиака и кислого конденсата. Например, при увеличении кислотности газового выброса необходимо вводить аммиак. При увеличении щелочности газового выброса необходимо вводить кислый конденсат. Количество необходимой дозировки аммиака или кислого конденсата для полной нейтрализации газов осуществляет аппаратчик с помощью соответствующих расходомеров на основе анализа состава газа и по соответствующим тарифовочным таблицам. Дозирование компонентов в брызготуманоловушку фиксируется в журнале. Аппараты установки могут быть установлены на открытой площадке и имеют теплоизоляцию. Фильтрующие элементы в брызготуманоловушке заменяются на новые один раз в два года, или при увеличении гидравлического сопротивления выше допустимой величины. Допустимая величина гидравлического сопротивления устанавливается технологом цеха в зависимости от производительности технологии. Все аппараты технологии ежемесячно должны проверяться на коррозионную стойкость. Контроль концентрации токсичных веществ в газовом выхлопе осуществляется ежедневно и фиксируется в журнале. Исходная азотная кислота и кислый конденсат не должны содержать растворенных оксидов азота выше допустимой нормы по техрегламенту. При аварийном останове производства прежде всего автоматически закрывается подача аммиака из сети предприятия. При аварийном останове из-за выхода из строя аппаратов (1,5,6) насосов (9,11) и емкости (12) временно допускается работа без первой стадии абсорбции NH₃ (без первого нейтрализатора (1) и аппаратов с мешалками (5,6)). При этом временно ввод раствора 50% HNO₃ осуществляется на вход в аппарат (7). Соответственно технология предусматривает временное отключение аппаратов (2,7,8) второй стадии абсорбции аммиака и насоса (10). При этом продукционный раствор NH₄NO₃ может быть получен на первой стадии абсорбции NH₃. При аварийном режиме работы абсорбции аммиака из газов дистилляции осуществляется остановка участка цеха дистилляции в производстве карбамида. Установка отключается на плановый ремонт один раз в год. Основная новизна новой технологии

заключается в разработке прямоточного способа двухстадийной нейтрализации аммиака в вихревых аппаратах с нисходящим способом взаимодействия фаз, с последующей очисткой отходящих газов в двух последовательно установленных брызготуманоловушках, включающих вихревые устройства с восходящим способом взаимодействия фаз и рукавные фильтрующие элементы.

Разработанная для ОАО «КуйбышевАзот» высокопроизводительная технология абсорбции аммиака и газов дистилляции спроектирована впервые и не имеет аналогов, как в отечественной, так и в зарубежной практике. Научные основы технологии и новые конструкции аппаратов разработаны в ООО «Промышленная экология» г. Казань, совместно с учеными кафедры «Оборудование химических заводов» ФГБОУ ВПО «КНИТУ» и учеными Казанского межвузовского инженерного центра «Новые технологии» ФГБОУ ВПО «КНИТУ». Авторы выражают благодарность советнику генерального директора ОАО «КуйбышевАзот» г. Тольятти Огаркову А. А. и начальнику проектно-конструкторского отдела этого предприятия Лебедеву П. В. за активную помощь в работе.