

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

Ворожбіян Михайло Іванович

УДК 661.566.081.2

**ОКИСНЮВАЛЬНІ ТА АБСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ
АЗОТНОЇ КИСЛОТИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2002

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: Доктор технічних наук, професор

Лобойко Олексій Якович,

завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”

Офіційні опоненти: Доктор технічних наук, професор

Астрелін Ігор Михайлович,

завідувач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Національного технічного

університету України “Київський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Київ

Доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Зозуля Олександр Федорович,
головний інженер, перший заступник директора
Державного науково-дослідного і проектного інституту
основної хімії Міністерства промислової політики
України, м. Харків

Доктор технічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Яворський Віктор Теофілович,
завідувач кафедри хімії і технології неорганічних
речовин Національного університету “Львівська
політехніка” Міністерства освіти і науки України, м.
Львів

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний
університет Міністерства освіти і науки України, м.
Дніпропетровськ

Захист відбудеться “___” _____ 2002 р. о ___ 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 “___” _____ 2002 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Концепцією розвитку хімічної промисловості передбачається нарощування обсягу випуску азотних мінеральних добрив в Україні до 2010 р. у 1,5÷2 рази. Це зумовлює необхідність удосконалення їх технології, особливо основного напівпродукту - азотної кислоти. Агрегати з виробництва азотної кислоти, що працюють в СНД і Україні, а саме УКЛ-69 і АК-72, на сьогоднішній день мають ряд істотних недоліків. До них відносяться: невисока концентрація продукційної азотної кислоти; відносно низький ступінь абсорбції NO_x в абсорбційній колоні і, як наслідок, необхідність у дорогому каталітичному очищенні викидів NO_x в атмосферу.

Усунення зазначених недоліків можливе тільки на основі розробки теоретично аргументованих та експериментально підтверджених ефективних методів інтенсивного проведення всіх стадій технологічного процесу, особливо реакції окиснення оксиду азоту (II) киснем, що протікає як на стадії підготовки нітрозного газу до абсорбції, так і в процесі абсорбції оксидів азоту в абсорбційній колоні. Швидкість і глибина протікання цієї реакції визначає, за суттю, ступінь підготовки нітрозного газу до абсорбції і лімітує весь процес кислотоутворення в абсорбційній колоні.

Тісний зв'язок процесу окиснення NO до NO_2 і абсорбції оксиду азоту (IV) розчинами азотної кислоти зумовлює необхідність комплексного підходу при вивченні обох цих стадій. Істотну роль у даному процесі відіграє поверхня розділу фаз (систем газ-рідина, газ-тверде тіло), раціональне формування якої може забезпечити регулювання гідродинамічної обстановки на масообмінній тарілці абсорбційної колони, зважаючи на гомогенно-гетерогенний характер процесів, що протікають.

Подальшого розвитку вимагають теоретичні й експериментальні дослідження таких актуальних питань як механізм окиснення NO , застосування збагачених киснем плазмохімічних нітрозних газів і газів парокисневого окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти, визначення ролі кисню, інертів і значних парціальних тисків оксидів азоту в процесі кислотоутворення, а також розкриття механізму так званого "рідиннофазового окиснення" оксиду азоту (II).

Не менш важливим для модернізації існуючих і розробки нових, екологічно більш досконалих технологій азотної кислоти є питання концентрування нітрозних газів (здійснення циклу абсорбція-десорбція з використанням концентрованої азотної кислоти), у тому числі і для одержання продукту підвищеної концентрації (HNO_3 65÷80 %мас.).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася згідно: міжвідомчому координаційному плану Мінвузу УРСР, Мінхімпрому і Міндобрив СРСР (наказ № 51/36/16 від 20.01.81); Постанові Ради Міністрів СРСР № 847 від 11.09.85 р. "Про заходи розвитку промисловості мінеральних добрив, хімічних засобів захисту рослин і збільшенню постачань їх сільському господарству в 1986-1990 роках"; Постанові Мінвузу УРСР і Міндобрив СРСР (наказ №48/36 від 31.01.1986) "Розробка нових і інтенсифікація

діючих технологій і каталізаторів у виробництві азотної і сірчаної кислот, металу та азотних добрив”; координаційному плану Міністерства освіти і науки України за напрямком 04, наказ №37 від 13.02.97, міжнародному проекту INTAS-UA 95-0173 (Німеччина, Україна, Фінляндія).

Мета і задачі досліджень. Запропонувати технологію переробки плазмохімічних нітрозних газів та газів парокисневої конверсії аміаку в азотну кислоту і удосконалення традиційної технології останньої на основі розкриття глибинних закономірностей окремих процесів в їх взаємозв’язку.

Для вирішення поставленої мети необхідно розкрити наступні питання:

–кінетики і механізму окиснення оксиду азоту (II) киснем у динамічних умовах, у т.ч. з застосуванням різних насадкових елементів, і на підставі цього розробити спосіб прискорення процесу окиснення NO;

–прискорення переробки нітрозних газів, збагачених киснем, в азотну кислоту з кількісною оцінкою його впливу;

–розкриття механізму “рідиннофазового окиснення” NO;

–ефективності застосування окиснювально-масообмінних елементів при поглинанні оксидів азоту розчинами азотної кислоти;

–кінетичних закономірностей поглинання слабких і концентрованих (за оксидами азоту) нітрозних газів розчинами азотної кислоти;

–оцінки ролі інертів і гідродинамічної обстановки в абсорбері на показники процесу в широкому діапазоні технологічних параметрів;

–термодинаміки і кінетики фізичної абсорбції-десорбції оксидів азоту в розчинах концентрованої азотної кислоти.

Об’єкт дослідження – процес кислотоутворення в технології азотної кислоти.

Предмет дослідження – закономірності окиснювальних і абсорбційних процесів в гомогенно-гетерогенних умовах переробки оксидів азоту в азотну кислоту за різних складів рідкої і газової фаз.

Методи дослідження – експериментальні дослідження процесів окиснення оксиду азоту (II) в динамічних умовах на стендових лабораторних установках під тиском, у тому числі при застосуванні різних за конструкцією насадкових елементів, та абсорбції газів з різним вмістом оксидів азоту і кисню; дослідження в промислових умовах процесів окиснення оксиду азоту (II) та кислотоутворення на стадіях підготовки газу й абсорбції у виробництві азотної кислоти.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше отримано такі результати:

–теоретично обґрунтовано й експериментально доведено ефективність застосування насадкових елементів визначеної конструкції для прискорення процесу окиснення оксиду азоту (II) киснем. Встановлено залежність додаткового збільшення ступеня окиснення NO від характеристик насадки у вивченому діапазоні зміни технологічних параметрів, що свідчить про вплив турбулентної дифузії на процес, що вивчався;

–одержано нові дані щодо закономірностей і перебігу реакції окиснення NO до NO₂ та уточнено природу негативного впливу підвищення температури на швидкість цієї реакції;

–визначено механізм та складові частини “рідиннофазового окиснення” NO; доведено, що процес окиснення NO у власне рідкій фазі складає незначну частку, а додаткове окиснення його протікає в приграничній зоні газової фази, що вказує на вирішальну роль величини міжфазної поверхні в прискоренні цього процесу;

–встановлено кінетичні закономірності процесу поглинання NO_x і кислотоутворення на окиснювально-масообмінних елементах, і визначено фактори прискорення цих процесів в гетерогенних умовах;

–на підставі розкриття механізму й отриманих кінетичних закономірностей запропоновано спосіб регулювання співвідношення швидкостей процесів окиснення NO і абсорбції NO₂ в абсорбційній колоні для досягнення високого ступеня абсорбції оксидів азоту.

Знайшли подальший розвиток питання, вирішення яких дало змогу встановити:

–кінетичні закономірності гомогенного окиснення оксиду азоту (II) у динамічних умовах, порядок реакції, позірну константу її швидкості залежно від температури та гідродинаміки процесу та область протікання цієї реакції;

–абсолютні значення основних показників процесу поглинання нітрозних газів з високим вмістом оксидів азоту (до 57 %об.) розчинами азотної кислоти та закономірності кислотоутворення;

–вплив вмісту оксидів азоту і кисню, температури, лінійної швидкості і тиску газу на ступінь поглинання оксидів азоту з плазмохімічних нітрозних газів 70-98 %-вою азотною кислотою для наступної їх десорбції з метою концентрування NO_x, що дозволило обґрунтувати технологічні умови переробки цих газів.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі експериментальних досліджень у лабораторних умовах, на стендових установках і в промисловому масштабі запропоновано ряд технологічних рішень, які пройшли промислову апробацію і впроваджені, у тому числі:

–спосіб підвищення окисненості нітрозного газу перед абсорбційною колоною за рахунок розміщення насадки у вузлі підготовки газу до абсорбції, що підтверджено промисловими випробуваннями на Новомосковському ВО “Азот” і ВАТ “Рівнеазот”;

–схему подачі додаткового повітря на стадії підготовки газу та абсорбції, що забезпечує оптимальний вміст кисню по всьому технологічному циклу. Схема реалізована в промисловості, у тому числі на Березниківському, Череповецькому ВО “Азот”, Россошанському ВО “Хімпром” і Сєверодонецькому ДПП “Об'єднання Азот”;

–раціональне місце розташування окиснювально-масообмінних елементів в абсорбційній колоні, що забезпечує збільшення швидкості кислотоутворення (впроваджено у ВАТ “Рівнеазот”);

–спосіб прискорення лімітуючої стадії кислотоутворення в абсорбційній колоні, який базується на використанні насадкових елементів у середній і верхній зонах абсорбційної колони, що приводить до інтенсифікації сумарного процесу кислотоутворення.

На підставі отриманих експериментальних даних і математичних моделей, що описують вивчені процеси, розроблено і запропоновано нові технологічні схеми вузлів абсорбції і десорбції оксидів азоту у виробництві азотної кислоти:

- розроблено схему переробки нітрозних газів плазмохімії з підвищеним вмістом кисню в азотну кислоту різної концентрації;
- запропоновано варіанти схеми переробки концентрованих нітрозних газів, одержаних парокисневою конверсією аміаку, в азотну кислоту;
- запропоновано технологічну схему виробництва азотної кислоти з глибокою абсорбцією оксидів азоту.

Результати проведених досліджень є істотним доповненням бази даних САПР ХТС одержання азотної кислоти, передані для використання в УкрДІАП, м. Дніпродзержинськ.

Особистий внесок здобувача. Дисертація ґрунтується на матеріалах науково-дослідних робіт, виконаних автором за декількома програмами протягом 1980-2001 років, у тому числі за господарськими і державними завданнями, де дисертант був керівником та відповідальним виконавцем.

Автору належить: визначення цілей і задач, пов'язаних з виконанням дисертаційної роботи; проведення експериментальних досліджень; математична обробка, аналіз й інтерпретація наукових результатів експериментальних досліджень; узагальнення отриманої інформації і формулювання висновків. Здобувач брав безпосередню участь у розробці і впровадженні методик лабораторних досліджень, у розробці технологічних рекомендацій і їх промислової реалізації.

У спільні публікації за темою дисертації автор вніс переважний вклад.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи доповідалися на галузевих нарадах Державного інституту азотної промисловості (ДІАП) “Результати робіт у галузі масообмінних процесів за координаційним планом головного підрозділу (абсорбція, ректифікація, екстракція) за періоди 1981-1983 р.р., 1983-1985 р.р.”, м. Северодонецьк, 1983, 1985 р.; V, VI і VII Всесоюзних наукових семінарах “Стан розробки й експлуатації агрегатів азотної кислоти”, м. Москва, 1984 р., м. Харків, 1988 р., м. Харків, 1991 р.; XIV і XV Всесоюзних науково-технічних конференціях по технології неорганічних речовин і мінеральних добрив, м. Львів, 1988 р., м. Казань, 1991 р.; республіканських науково-технічних конференціях “Підвищення ефективності, удосконалювання процесів і апаратів хімічних виробництв”, м. Харків, 1985 р., м. Дніпропетровськ, 1991 р.; Всесоюзній нараді з проблем охорони повітряного басейну від викидів підприємств хімічної промисловості і промисловості будматеріалів, м. Єреван, 1986 р.; I Всесоюзній нараді “Підвищення ефективності і надійності машин і апаратів основної хімії”, м. Суми, 1986 р.; III Всесоюзній нараді “Абсорбція газів”, м. Таллінн, 1987 р.; Міжнародній науково-технічній конференції “Екологія хімічних виробництв”, м. Северодонецьк,

1994 р.; Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”, м. Харків, 1995, 1997, 1998 р.; Міжнародній науково-технічній конференції “Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин”, м. Одеса, 2001 р.; науково-технічній конференції хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”, присвяченій 10-річчю незалежності України, м. Київ, 2001 р.

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 53 наукових працях, зокрема 23 в наукових фахових виданнях та 2 патентах України.

Обсяг і структура роботи. Дисертація складається з вступу, 8 розділів, висновків та додатків. Повний обсяг дисертації складає 465 сторінок, включає: 121 ілюстрацію за текстом; 1 ілюстрацію на 1 сторінці; 33 таблиці за текстом; 54 таблиці на 88 сторінках; 8 додатків на 126 сторінках; 313 використаних літературних джерел на 37 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **першому розділі** на основі критичного аналізу літературних джерел розглянуто фізико-хімічні основи процесів переробки оксидів азоту в азотну кислоту, а також сучасний стан питання технологічної реалізації реакції окиснення оксиду азоту (II) киснем (у тому числі, повітрям) і абсорбції оксиду азоту (IV) розчинами азотної кислоти. Основною причиною різкого уповільнення процесу переробки оксидів азоту в азотну кислоту в абсорбційній колоні є постійна й безупинна регенерація оксиду азоту (II) у кількості 1/3 від обсягу оксиду азоту (IV), що поглинувся, і потребує повторного окиснення. Прискорення реакції окиснення NO каталітичним способом можливо тільки при підвищених температурах, а це суперечить умовам поглинання вищих оксидів азоту. Відомості про вплив гетерогенних умов за звичайних температур на процес окиснення NO киснем носять якісний характер, а гіпотетичні механізми експериментально не було підтверджено.

Відносно процесів поглинання оксидів азоту слід відзначити, що дані про рівноважний їх склад над розчинами азотної кислоти можуть бути основою для оцінки процесу взаємодії оксидів азоту з розчинами HNO_3 лише для середніх значень концентрації азотної кислоти, газу і температури. Що ж стосується мінімальних та максимальних значень параметрів, в тому числі вмісту оксидів азоту в нітрозному газі, найбільш надійним джерелом інформації для вирішення практичних питань є експериментальні дані, яких замало. Це стосується і даних з кінетики абсорбції NO_2 розчинами азотної кислоти в присутності значних кількостей кисню, що представлені у вузькому діапазоні зміни технологічних параметрів. У підсумковій частині огляду літератури зроблено висновки і визначено основні напрямки подальших досліджень.

Дисертаційну роботу можна умовно поділити на три частини: вивчення окиснювальних процесів у газовій і рідкій фазах; дослідження абсорбційних процесів; розробка технологічних схем виробництва азотної кислоти.

В другому розділі представлено результати експериментальних досліджень швидкості окиснення NO киснем повітря в динамічних умовах і в присутності насадкових елементів.

Для одержання узагальненого кінетичного рівняння процесу окиснення оксиду азоту (II):



що дозволить використовувати його як для розрахунків схем виробництва азотної кислоти, так і в системах очищення викидних газів різних виробництв від оксидів азоту, були проведені дослідження в наступних діапазонах зміни технологічних параметрів: тиск нітрозного газу - $P=0,1 \div 1$ МПа; температура - $T=293 \div 333$ К; нітрозність газу - $C_{\text{NOx}}=0,08 \div 10$ %об.; окисненість нітрозного газу

– $50 \div 93$ %; об'ємна частка O_2 в газі – $=2 \div 20$ %;

лінійна швидкість газового потоку – $w=0,2 \div 0,5$ м/с; Рис. 1. Залежність ступеня окиснення (С) від температури (Т) та тиску (Р) газу.

Експерименти проводилися на установці з проточним реактором (внутрішнім діаметром 0,1 м), виготовленим із сталі 12Х18Н10Т. 293 К; $w=0,3$ м/с; $C_{\text{NO}}=5$ % об.; C_{NO_2} , %об.: 1, 2

При дослідженні важливо було встановити характер залежності ступеня окиснення оксиду азоту (II) від часу для різних умов проведення експерименту, а також порівняти отримані дані з розрахунковими за рівнянням М. Боденштейна, яке описує процес в статичних умовах і раніше традиційно використовувалося в розрахунках систем одержання азотної кислоти.

Розглядаючи одержані експериментальні залежності (рис. 1), можна відзначити, що за концентрації оксиду азоту (II) – 3 %об. і більше експериментальні і розрахункові за М. Боденштейном значення близькі, але для більш низьких концентрацій дані М. Боденштейна є суттєво заниженими.

Отримані нами за різних тисків дані показують, що із зростанням тиску від 0,3 до 0,7 МПа, за інших рівних умов, ступінь окиснення зростає від 0,5 до 0,8 частки одиниці (ч.о.)

Для виводу кінетичного рівняння нами було визначено характер впливу парціального тиску кисню і оксиду азоту (II) на ступінь окиснення останнього.

У досліджуваному діапазоні температур зі зростанням останньої від 293 до 333 К ступінь окиснення знижується з 0,27 до 0,23 ч.о. для газу з концентрацією NO 0,1 %об. і з 0,64 до 0,58 ч.о. для газу з концентрацією NO 1% об.

Враховуючи спільне протікання процесів окиснення й абсорбції у виробництві HNO_3 , для ідентичної оцінки впливу кінетичної енергії газового потоку введено критерій - F-фактор, що визначається за рівнянням -

. Для з'ясування впливу гідродинаміки газового потоку на процес окиснення NO до NO_2 було проведено експерименти за різних значень F-фактору, що вказало на збільшення ступеня окиснення оксиду азоту (II) з його ростом. Так,

за підвищення з 0,1 до 0,3 ступінь окиснення зростає від 0,67 до 0,725 ч.о

. Цю зміну відзначено за наступних параметрів: $P=0,008$ МПа; $T=0,005$ МПа; $T=293$ К; тривалість окиснення - 3 с.

Математичній обробці експериментальних даних щодо гомогенного окиснення оксиду азоту (II) піддали масив, що складався з 176 експериментів. В результаті було одержано математичну модель, яка описує процес гомогенного окиснення оксиду азоту (II) у динамічних умовах (абсолютна погрішність для більшості експериментів $\leq 0,1$ ч.о.),

$$\alpha_{\text{гом}} = \frac{R \cdot T}{E_a} \cdot \beta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

де $\alpha_{\text{гом}}$ – ступінь гомогенного окиснення оксиду азоту (II) у динамічних умовах, ч.о.; R – універсальна газова стала, $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

Якщо складову β визначити через β - газодинамічний коефіцієнт, тоді в рівнянні (2)

$$\beta = \frac{r_{\text{гом}}}{C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

Після відповідних перетворень рівняння (2), отримано вираз для визначення швидкості процесу гомогенного окиснення оксиду азоту (II) у динамічних умовах ($r_{\text{гом}}$):

$$r_{\text{гом}} = \frac{R \cdot T}{E_a} \cdot \beta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (4)$$

де E_a – позірна константа швидкості гомогенного окиснення оксиду азоту (II) у динамічних умовах; $-5071,4$ – позірна енергія активації реакції (1), що протікає в динамічних умовах у температурному інтервалі від 293 до 333 К, Дж/моль.

Відмінність порядків реакції окиснення оксиду азоту (II) за компонентами у напрямку зменшення від прийнятого в рівнянні М. Боденштейна (третій порядок) можна пояснити тим, що дана реакція протікає не в чисто кінетичній області, а в перехідній. Тому, константа швидкості реакції і залежить не тільки від температури, але і від F-фактора.

Для визначення впливу насадки на показники процесу окиснення NO у реактор завантажували насадкові елементи з різною питомою поверхнею $S_{\text{пит.}} = 100 \div 330$ м²/м³.

Частку процесу окиснення оксиду азоту (II) завдяки насадці в порівнянні з процесом, що протікає в об'ємі, можна оцінювати шляхом порівняння отриманих результатів, в рамках даної серії експериментів, з результатами, розглянутими вище.

Аналізуючи рис. 2, можна відзначити, що зростання ступеня окиснення від висоти шару насадки (H) спостерігається в більшій мірі для керамічних кілець Рашига (порівняння залежностей 1 і 2), при цьому воно більш істотне для нітрозного газу з більш низькою концентрацією NO (порівняння залежностей 2 і 4). Отже, при зниженні концентрації NO у газі зростає роль насадки з великою

питомою поверхнею.

Для оцінки частки процесу окиснення NO в присутності насадки було

розраховане значення питомого приросту ступеня окиснення NO, (де $\Delta\alpha$ - приріст ступеня окиснення за рахунок присутності насадки), і отримана залежність від вмісту NO у газі (див. рис. 3). З цього випливає, що використання насадки є більш ефективним на слабкому газі (менш 3 %об. NO).

Вплив питомої поверхні насадки на процес окиснення оксиду азоту (II) киснем до NO₂ можна пояснити зміною гідродинамічної обстановки на межі контакту фаз, а відтак, зміною коефіцієнту турбулентної дифузії, що, за даними В.М. Рамма, перевершує коефіцієнт молекулярної дифузії в 100 і більше разів.

На основі експериментальних даних виведене рівняння для розрахунку $\Delta\alpha$ (абсолютна погрішність для більшості експериментів $\leq 0,08$ ч.о.),

(5)

З використанням рівняння (3) для розрахунку ступеня окиснення оксиду азоту Рис. 2. Залежність ступеня окиснення NO від висоти шару насадки (H) за P=0,3 МПа. Рис. 3. Залежність питомого приросту ступеня окиснення від вмісту NO в газі за P=0,3 МПа. К₁=293 К; окиснення NO; w=0,3 м/с; H=0,4 м; τ=2,6 с; 1 - насадка сітла Берля 25 мм; 2 - насадка сітла Рашига 15×15×2 мм; 3, 4 - насадка кільця Рашига 15×15×2 мм. 1, 2 - C_{NO}=1 %об.; 3, 4 - C_{NO}=3 %об.

(6)

На підставі апріорної інформації про даний процес і результатів експериментальних досліджень запропоновано наступний механізм окиснення NO:

;

;

(9)

;

(10)

де M – фактор, що відображає вплив на процес розкладання комплексу

питомої поверхні реактора чи насадки (S_{пит.}).

Рішення системи диференційних рівнянь, що описують приведений механізм, дозволило, на основі експериментальних даних, знайти константи K₁, K₂, K₄, K₅, K₇ і K за значень температури 293 і 333 К. Аналіз знайдених констант дозволяє пояснити негативний температурний коефіцієнт вивченої реакції, підтвердити відповідність запропонованого механізму експериментальним даним і знайти спосіб її прискорення.

У **третьому розділі** розглянуто внесок кисню в процес кислотоутворення на ситчатій тарілці за тисків до 4 МПа, що важливо для переробки звичайних нітрозних газів, а тим більше газів плазмохімії і парокисневої конверсії аміаку.

Одержання азотної кислоти з плазмохімічного нітрозного газу, який за складом відрізняється (низький вміст оксиду азоту, відсутність водяної пари, підвищений вміст O_2) від звичайного, отриманого контактним окисненням аміаку, вимагає визначення оптимальних умов його переробки. Залежно від схеми одержання, об'ємна частка O_2 у газі може досягати 49 %. Зазначені особливості не дозволяють застосувати результати проведених раніше досліджень по абсорбції традиційного нітрозного газу при розробці технології переробки вищевказаних газів і зумовлюють необхідність подальшого вивчення кінетики даного процесу.

Дослідження проводили за зміни основних фізико-хімічних і технологічних параметрів у наступних межах: $P=0,1\div 4,0$ МПа; $T=294\div 323$ К;

$=0,2\div 48$ %об.; $C_{HNO_3}=10\div 57$ %мас.; $C_{NO_x}=0,5\div 6,0$ %об.; $w=0,2\div 0,6$ м/с, при цьому $\alpha_{ок}$ складала близько 90 %.

На підставі проведених досліджень з киснем і без нього отримано приріст кислотоутворення $\Delta f=f-f_0$ (моль HNO_3 /год), а також значення частки кислотоутворення $\Delta f/f$ (ч.о.), зумовленого впливом кисню на процес, де f_0 – кислотоутворення без присутності кисню; f – кислотоутворення в присутності кисню.

Отримані експериментальні значення Δf і $\Delta f/f$ свідчать про істотний позитивний вплив вмісту кисню в нітрозному газі на швидкість утворення азотної кислоти, особливо за використання плазмохімічних нітрозних газів.

Математична обробка результатів дослідження дозволила описати їх емпіричним рівнянням (відносна погрішність для більшості експериментів ≤ 5 %),

$$, \quad (11)$$

$$, \quad (12)$$

де γ - частка кислотоутворення, зумовлена впливом кисню, ч.о.; ν - емпіричний коефіцієнт.

Викликає значний інтерес розкриття механізму впливу підвищеного вмісту кисню на так зване “рідиннофазове окиснення” оксиду азоту (II). Знання механізму цього процесу є ключем до інтенсифікації процесу кислотоутворення і може стати основою для подальшого удосконалювання існуючих і розробки принципово нових технологічних схем виробництва азотної кислоти.

Різниця у величинах кислотоутворення в присутності кисню і без нього (моль/год), одержана в результаті експериментів, за інших рівних умов, зумовлена додатковим окисненням оксиду азоту (II): у газовій фазі - в шарі піни, на поверхні контакту фаз, у власне рідкій фазі. Отже,

$$\Delta f = \Delta f_{\text{газ}} + \Delta f_{\text{пов}} + \Delta f_{\text{рід}}. \quad (13)$$

Після визначення вказаних вище величин, можливо розкрити механізм і складові так званого “рідиннофазового окиснення” оксиду азоту (II) киснем у розчині азотної кислоти.

Поставлену задачу розв’язували наступним чином: спочатку знаходили $\Delta f_{\text{газ}}$ за нашими даними (розділ 2), далі розраховували $\Delta f_{\text{рід}}$ за рівнянням, запропонованим В.І. Атрощенко та О.В. Шапкою.

Збільшення кислотоутворення за рахунок окисних процесів на поверхні визначали як різницю,

$$\Delta f_{\text{пов}} = \Delta f - (\Delta f_{\text{газ}} + \Delta f_{\text{рід}}). \quad (14)$$

Безпосередній вимір Δf є важким, оскільки неможливо вимірити концентрацію NO біля межі розподілу фаз. Можливо лише припустити, що ця концентрація буде високою тому, що відбувається регенерація NO з пересиченого розчину.

На основі отриманих експериментальних даних і розрахунків було складено табл. 1 і побудовано залежність Δf від Y (див. рис. 4).

Як видно з табл. 1, підвищення вмісту кисню від 0,2 до 48,0 %об. призводить до збільшення ступеня абсорбції з 18,48 до 25,3 % за тиску 0,73

МПа. Більш істотний вплив Δf спостерігається до вмісту кисню 20,5 %об. і з підвищенням тиску. При цьому, зміна тиску від 0,35 до 3,0 МПа призводить до росту ступеня абсорбції (в разі відсутності кисню) від 11,4 до 24,44 %, а в присутності кисню – від 12,56 до 32,03 %.

Таблиця 1

Експериментальні дані щодо визначення впливу кисню на показники процесу абсорбції за $T=298 \text{ K}$, $w=0,3 \text{ м/с}$, $C_{\text{NOx}}=2,5 \text{ %об.}$, $\alpha_{\text{ок}} = 90 \text{ %}$, $\beta=30 \text{ %мас.}$

№ досліду	P, МПа	Y, % об.	Y, %	f, моль/год	Δf , моль/год	Величина кислотоутворення за рахунок окиснення:			ч.о.
						в рідкій фазі,	на поверхні,	в газовій фазі,	
1	0,73	0,2	18,48	2,9 (f_0)					
2	0,73	20,5	21,5	3,4	0,5				0,147
3	0,73	48,0	25,3	4,04	1,14				0,282
4	3,0	0,2	23,55	15,1 (f_0)					
5	3,0	20,5	30,87	20,2	5,1				0,253
6	3,0	48,0	39,84	25,95	10,85				0,418

Розрахунок $\Delta f_{\text{газ}}$, $\Delta f_{\text{пов}}$, $\Delta f_{\text{рід}}$ свідчить про переважаючу роль газофазового гомогенного окиснення NO, особливо за тиску газу понад 0,73 МПа. Це легко пояснити, якщо врахувати, що $\Delta f_{\text{пов}}$ і $\Delta f_{\text{рід}}$ - величини, пропорційні тиску в першому ступені, а $\Delta f_{\text{газ}}$ - пропорційна кубу тиску газу (рис. 5).

Зміна лінійної швидкості газу, з одного боку, впливає на швидкість дифузії, з іншого боку – на структуру газо-рідинної системи. Незважаючи на зменшення часу контакту в газо-рідинній системі за збільшення лінійної швидкості зростає величина поверхні контакту фаз, що сприяє більш інтенсивному розчиненню кисню, розкладанню азотистої кислоти, а відтак, сприятливо впливає на процес окиснення NO у рідкій фазі та на

поверхні розподілу фаз і, таким чином, на весь процес кислотоутворення (див. рис. 6). Природно, що за збільшення тиску газу і вмісту кисню в ньому

оптимальна лінійна швидкість нітрозного газу в колоні буде мати тенденцію до збільшення, але при цьому необхідно враховувати час перебування газу в колоні. Рис. 6. Залежність величини приросту кислотоутворення від лінійної швидкості газу в колоні при $T=298 \text{ K}$; $P=0,35 \text{ МПа}$; $w=0,3 \text{ м/с}$; $C_{\text{HNO}_3}, \% \text{ мас.}$: 1 – 20,8; 2 – 30,5; 3 – 50,0. 1 – $\Delta f_{\text{газ}}$; 2 – $\Delta f_{\text{пов}}$; 3 – $\Delta f_{\text{рід}}$; 4 – $\Delta f_{\text{сум}}$.

Отримані результати дозволили визначити роль кисню в сумарному процесі кислотоутворення і кількісно оцінити складові окиснення, що є ключовим у визначенні оптимального режиму переробки нітрозних газів, збагачених киснем.

В четвертому розділі розглянуто процес кислотоутворення на комбінованих масообмінних елементах (абсорбційна тарілка в сполученні з насадковими елементами).

Задача досліджень була сформульована з урахуванням кінцевої мети – прискорення процесу кислотоутворення в діючих агрегатах виробництва азотної кислоти, тобто в зоні абсорбційної колони з концентрацією NO_x від 5 %об. і нижче. Це є основою для вибору інших параметрів, що мають тісний взаємозв'язок зі складом газу в колоні: $T=293\div 308 \text{ K}$; $C_{\text{NO}}=0,1\div 5,0 \text{ \%об.}$; $\alpha_{\text{OK}}=35\div 85 \text{ \%}$; $C_{\text{HNO}_3}=0\div 50 \text{ \%мас.}$; $P=0,35\div 1,2 \text{ МПа}$; $w=0,2\div 0,4 \text{ м/с}$; $S_{\text{пит.}}=100\div 300 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

За допомогою порівняння значення (кислотоутворення на комбінованому масообмінному елементі) за однакових параметрів зі значенням f на тарілці, можна одержати його збільшення $\Delta f'$, що приймається за критерій при оцінці впливу поверхні насадки на процес.

При проведенні експериментів на комбінованих масообмінних елементах з насадкою - кільця Рашига (поверхня $S=0,325\div 0,975 \text{ м}^2$) із зростанням величини поверхні насадки спостерігається лінійне зростання у розглянутому діапазоні (див. рис. 7).

З ростом тиску питоме збільшення кислотоутворення зростає лінійно. За збільшення тиску з 0,35 до 0,7 МПа (за лінійної швидкості 0,3 м/с) збільшується з 0,0435 до 0,0565 моль/($\text{м}^2 \cdot \text{хв}$).

Рис. 7. Залежність приросту кислотоутворення від поверхні насадки за $T=298 \text{ K}$; $P=0,35 \text{ МПа}$; $w=0,3 \text{ м/с}$; $C_{\text{HNO}_3}, \% \text{ мас.}$: 1 – 20,8; 2 – 30,5; 3 – 50,0.

Математичній обробці піддавався масив експериментальних даних, що складався з 81 експерименту. В результаті цієї обробки була одержана модель, яка описує процес кислотоутворення на комбінованих масообмінних елементах (середня абсолютна погрішність $\leq 3\%$),

(15)

Отже, отримані результати дозволяють теоретично обґрунтувати і практично використовувати комбіновані масообмінні елементи у визначених зонах абсорбційної колони для збільшення ефективності кислотоутворення і зниження викидів NO_x в атмосферу.

У **п'ятому розділі** розглянуто закономірності процесів переробки нітрозних газів з високим вмістом NO_x .

Дослідження проводилися в діапазонах зміни технологічних параметрів: $P=0,2\div 0,73$ МПа; $C_{\text{NO}_x}=15\div 57\%$ об.; $\alpha_{\text{OK}}=85\div 95\%$; $w=0,2\div 0,7$ м/с; $T=283\div 353$ К;

C_{HNO_3} в 45–50% залежність коефіцієнта масопередачі від температури за $P=0,35$ МПа; Рис. 8. залежність коефіцієнта масопередачі від концентрації азотної кислоти за $P=0,35$ МПа; Рис. 9. залежність коефіцієнта масопередачі від концентрації газу за $T=311\div 314$ К; у 45–50% залежність коефіцієнта масопередачі від тиску за $P=0,2, 0,35, 0,73$ МПа; Рис. 10. залежність коефіцієнта масопередачі від швидкості газу за $T=298, 320, 353$ К; у 50–60% залежність коефіцієнта масопередачі від концентрації газу за $T=298, 320, 353$ К; у 60–70% залежність коефіцієнта масопередачі від тиску за $P=0,2, 0,35, 0,73$ МПа; у 70–80% залежність коефіцієнта масопередачі від швидкості газу за $T=298, 320, 353$ К; у 80–90% залежність коефіцієнта масопередачі від концентрації газу за $T=298, 320, 353$ К; у 90–100% залежність коефіцієнта масопередачі від тиску за $P=0,2, 0,35, 0,73$ МПа; у 100–110% залежність коефіцієнта масопередачі від швидкості газу за $T=298, 320, 353$ К.

значення за 62–64 %мас. HNO_3 залежно від концентрації вихідного газу (рис. 8).

За постійного тиску з ростом нітрозності газу K збільшується для всіх концентрацій HNO_3 . З ростом останньої спостерігається більш істотний вплив концентрації NO_x у газі. Так, для 45 %-вої азотної кислоти зі збільшенням концентрації NO_x з 20 до 40 %об. (у 2 рази), K збільшується з 23000 до 26500 кг

$\text{HNO}_3/(\text{м}^2\cdot\text{год}\cdot\text{МПа})$ (у 1,15 рази), а для кислоти 58 %мас. збільшення K для наведеного діапазону газу складає з 10000 до 16500 кг $\text{HNO}_3/(\text{м}^2\cdot\text{год}\cdot\text{МПа})$ (у 1,65 рази) (рис. 9).

Для кислоти з масовою часткою 56,5 % спостерігається максимальне значення коефіцієнта масопередачі в інтервалі температур $303\div 320$ К. За зростання кислотності максимум зміщується в напрямку більш високих температур (рис. 10).

Окисненість нітрозного газу перед кожною тарілкою в абсорбційній колоні має істотне значення для її продуктивності в цілому і, отже, впливає як на концентрацію продукційної кислоти, так і на кількість оксидів азоту в викидних газах. За збільшення окисненості газу з 85 до 98,5 % коефіцієнт масопередачі для кислоти з масовою часткою 58,05 % і для нітрозного газу з об'ємною концентрацією 38,42 % змінюється від 9341 до 15137 кг $\text{HNO}_3/(\text{м}^2\cdot\text{год}\cdot\text{МПа})$, а для газу з об'ємною концентрацією 56,1 % за аналогічних умов – збільшується від 20296 до 23638 кг $\text{HNO}_3/(\text{м}^2\cdot\text{год}\cdot\text{МПа})$.

Лінійна швидкість газового потоку впливає, в першу чергу, на структуру газо-рідинного шару на тарілці, а відтак, і на масопередачу. Максимальне значення коефіцієнта масопередачі досягається за мінімальних тисків (див. табл. 2), де також наведено значення рушійної сили (), швидкості кислотоутворення (V) та ККД тарілки (C). Такий вплив лінійної швидкості газу

зі зміною тиску відбувається за рахунок перерозподілу загального дифузійного опору між газовою і рідкою фазами, що безпосередньо пов'язане з коефіцієнтом масовіддачі (β_r). З ростом β_r опір у газовій фазі $1/\beta_r$ зменшується, при цьому K зростає.

Таблиця 2

Вплив лінійної швидкості нітрозного газу на основні показники процесу абсорбції за $T=312\div 315$ К; $C_{NO_x}=38,4\div 38,5$ %об.; $C_{HNO_3}=58,0$ %мас.; $\alpha_{OK}=95$ %

Номер досліджу	P, МПа	w, м/с	Y, ч.о.	C, ч.о.	, МПа	V,	K,
1	0,20	0,2	0,1215	0,3901	0,01083	216	19950
2	0,20	0,4	0,0811	0,2651	0,01296	290	22351
3	0,20	0,7	0,0597	0,1969	0,01402	372	26547
4	0,35	0,2	0,1174	0,3069	0,02734	366	13384
5	0,35	0,4	0,0886	0,2261	0,03068	541	17621
6	0,35	0,7	0,0729	0,1891	0,03238	798	24637
7	0,74	0,2	0,1204	0,2571	0,07770	785	10100
8	0,74	0,4	0,0976	0,2091	0,08226	1271	15446

В результаті обробки експериментальних даних було отримане рівняння залежності коефіцієнта масопередачі від основних параметрів, відносна погрішність якого для більшості експериментів складає $\leq 0,07$ ч.о.,

(16)

З урахуванням факту, що в розрахунках абсорбційних колон використовується ККД тарілки, нами, в результаті математичної обробки експериментальних даних, була встановлена залежність ККД від коефіцієнта масопередачі та лінійної швидкості нітрозного газу,

(17)

Отримані кінетичні закономірності дозволяють запропонувати технологію переробки концентрованих нітрозних газів в азотну кислоту в оптимальних режимах.

У шостому розділі розглянуто вплив тиску газу і інертів на показники процесу кислотоутворення.

Для визначення впливу тиску на швидкість абсорбції необхідно розглянути його вплив на рушійну силу процесу (), коефіцієнт масопередачі (K) і поверхню розподілу фаз ($F_{\text{пов.}}$) за різних умов, в тому числі й за різного F -фактора.

Визначення ролі загального тиску (вплив інертів) було основною задачею серії експериментів, яка проводилася за постійного парціального тиску оксидів азоту, але за різного загального тиску в системі. За даних умов рушійна сила процесу залишалася постійною, однак збільшувався вплив інертів, що погіршувало дифузійні процеси. Цікаво відзначити, що в таких умовах коефіцієнт масопередачі цілком характеризує процес, так як його швидкість і коефіцієнт масопередачі зменшуються зі зростанням тиску в однаковому ступені ($n \approx 0,5$). Це пояснюється сталістю рушійної сили. За $C_{\text{NO}_x} \cdot P = \text{const}$ зменшується частка активного компонента в суміші, що пов'язано із збільшенням частки інерту, а отже, і погіршенням умов дифузії. З ростом тиску від 0,4 до 0,7 МПа K зменшується з 22700 до 21000 кг $\text{HNO}_3 / (\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа})$ (див. рис. 11, залежність 2).

У серії експериментів, коли $C_{\text{NO}_x} \cdot P = \text{const}$, $F \neq \text{const}$, тиск впливає на зміну гідродинамічної обстановки в колоні, збільшує шар піни, а відтак, час контакту фаз. Це позитивно впливає на показники процесу за умови, що абсолютне значення F -фактору збільшується за рахунок лінійної швидкості, але до певних її значень.

Для розрахунків процесу кислотоутворення і вибору оптимального значення тиску в системі, отримані результати були оброблені для одержання моделі, що відображає вплив основних параметрів на ККД тарілки з абсолютною погрешністю $\leq 0,05$ ч.о.,

(18)

Результати досліджень дозволили оцінити роль “чистого” тиску в процесі масопередачі, а отже і роль інертів.

У **сьомому розділі** розглянуто питання рівноваги в системі $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NO}_x$ в області високих концентрацій азотної кислоти і кінетичні особливості процесу абсорбції і десорбції оксидів азоту.

Винятково важливе значення для розрахунку абсорбційного процесу має

частинна константа рівноваги , тому, що вона визначає склад оксидів азоту над розчинами азотної кислоти в стані рівноваги.

З огляду на можливість розрахунку константи K_1 за термодинамічними функціями, було ліквідовано пробіл щодо рівноважних даних для концентрації азотної кислоти 80÷99 %мас. Узагальнення даних А.Г. Удовенко в інтервалі кислот 1÷80 %мас. HNO_3 і отриманих нами в діапазоні 80÷99 %мас. HNO_3 дозволило виявити закономірність, яка описується рівнянням,

(19)

Представлене рівняння дозволяє розраховувати умови рівноваги в системі “оксиди азоту - розчини азотної кислоти” і вирішувати питання вибору раціональних умов переробки оксидів азоту в азотну кислоту у всьому розглянутому діапазоні концентрації кислоти за температур від 298 до 348 К.

У розділі також представлені результати досліджень фізичної абсорбції оксидів азоту розчинами HNO_3 і їх десорбції (з метою концентрування) в наступних діапазонах технологічних параметрів: $C_{\text{HNO}_3}=70\div 98$ %мас.; $C_{\text{NO}_x}=0,1\div 3$ %об.; $\rho=20\div 60$ %об.; $P=0,2\div 1$ МПа; $T=258\div 303$ К; $w=0,2\div 0,45$ м/с.

З метою визначення можливості фізичного насичення оксидами азоту кислота пропускала через модельну абсорбційну колону до того ступеня, поки відбувалося поглинання NO_x , тобто поки не наставала рівновага.

Математична обробка результатів експериментів щодо фізичної абсорбції і десорбції оксидів азоту 70÷98 %-вою азотною кислотою дала змогу отримати рівняння для розрахунку ступеня абсорбції (20) і ступеня видування (21), використання яких дозволяє робити розрахунки абсорбції і десорбції NO_x для схеми переробки газів з низькою концентрацією NO_x .

(20)

(21)

У **восьмому розділі** розглянуто питання використання отриманих результатів.

Представлені вище результати досліджень і їх обробка дозволили одержати ряд математичних моделей для опису окремих стадій, їх комплексів при протіканні процесу переробки оксидів азоту в азотну кислоту і створити алгоритм розрахунку, який дозволяє враховувати динамічні умови проведення процесу окиснення оксиду азоту (II) у промисловості і “рідиннофазові” процеси при переробці нітрозних газів, збагачених киснем.

З використанням отриманих результатів з'явилася можливість впливати на інтенсивність протікання процесу окиснення оксиду азоту (II) шляхом внесення в зону реакції насадки з розвиненою поверхнею. Однак, ця пропозиція спричиняє збільшення витрат (вартість самої насадки) і гідравлічного опору. Звідси витікає, що використання насадки повинне бути у строго певних місцях і саме в тих, де має місце зниження інтенсивності кислотоутворення за рахунок зниження вмісту оксидів азоту в нітрозному газі і його окисненості.

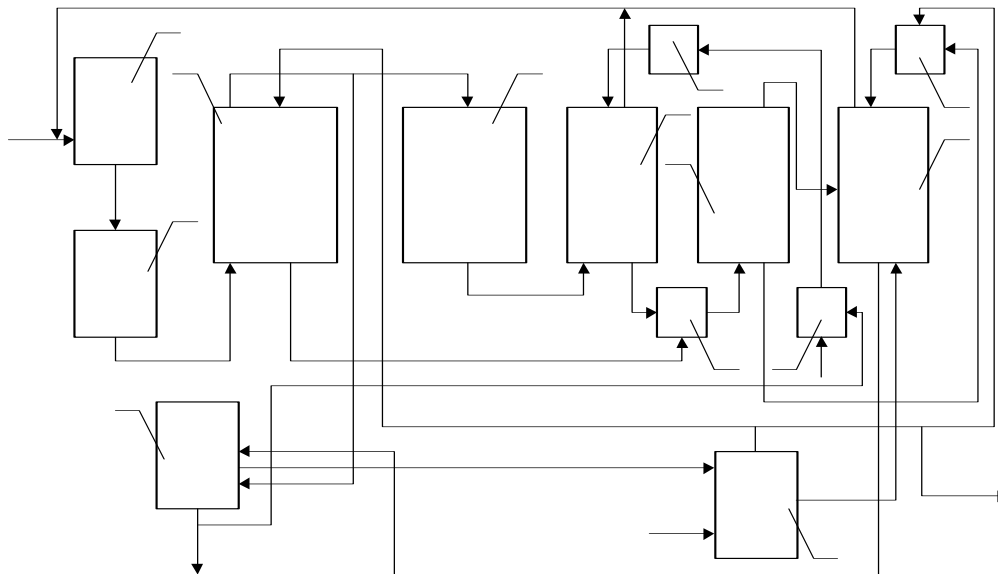


Рис. 13. Схема переробки плазмохімічного нітрозного газу в азотну кислоту.

1 – плазмотрон; 2,4 – холодильники, 3 – окиснювач, 5 – поглинальна колона; 6 – десорбер; 7,11 – змішувач; 8 – реактор синтезу; 9 – видувна колона; 10 – абсорбційна колона; 12 – змішувач; 13 – холодильник.

–для інтенсивного ведення процесу кислотоутворення в абсорбційній колоні з метою переробки газу до вмісту NO_x , що забезпечує санітарну норму, підтримують співвідношення процесів окиснення й абсорбції оксидів азоту в межах, які забезпечують стабільно високі окисненість оксидів азоту в нітрозному газі і ККД тарілки;

–забезпечення інтенсивного кислотоутворення на тарілці за рахунок розміщення в декількох зонах абсорбційної колони окиснювально-масообмінних елементів.

Ця схема дає змогу підвищити концентрацію продукційної кислоти до 60 ÷ 62 %мас. і ступінь абсорбції оксидів азоту до 99,9%.

У додатки, крім таблиць результатів експериментів і промислових досліджень, внесено результати розрахунків процесу абсорбції для запропонованих схем та їх економічна оцінка, а також акти впровадження розробок в промисловість.

ВИСНОВКИ

1 . На основі аналізу стану технології азотної кислоти, термодинаміки, кінетики і механізму окиснювальних і масообмінних стадій її одержання сформульовано мету роботи та обрано напрямки і умови власних досліджень.

2 . Встановлено вплив дифузійних процесів на швидкість реакції окиснення оксиду азоту (II) киснем до оксиду азоту (IV) за тиском до 1,0 МПа.

Отримано кінетичне рівняння та встановлено порядок реакції.

3. Запропоновано новий механізм окиснення оксиду азоту (II) з отриманням проміжного комплексу $O_2NO \cdot NO$, що дозволило пояснити негативний температурний коефіцієнт реакції. Теоретично та експериментально доведено взаємозв'язок ступеню окиснення NO і швидкості цієї реакції з питомою поверхнею насадкових елементів, що використовувалися, та розроблено спосіб її прискорення.

4. Вперше визначено частку “рідиннофазового окиснення”, що протікає на поверхні розподілу фаз газ – рідина, яка у природі кислотоутворення складає до 45 % при абсорбції збагачених киснем до 49 %об. нітрозних газів, азотною кислотою. Запропоновано спосіб додаткового збільшення розвиненої поверхні контакту фаз в абсорберах.

5. Отримано кінетичні закономірності процесу кислотоутворення в присутності окиснювально-масообмінних елементів під тиском $0,35 \div 1,2$ МПа за різних фізико-хімічних і гідродинамічних параметрів. Встановлено абсолютні величини додаткового кислотоутворення, яке пропорційне поверхні насадки елементів, що входить до складу окиснювально-масообмінних елементів, $\Delta f'/f$ зменшується з ростом концентрації азотної кислоти (особливо при $C_{HNO_3} > 25$ %мас.). Показано, що застосування окиснювально-масообмінних елементів більш ефективно в зонах переробки NO_x з їх вмістом $< 1,5$ %об.

6. Встановлено граничні значення концентрації продукційної кислоти, на основі істотно розширеного діапазону досліджень кінетичних закономірностей поглинання нітрозних газів високої концентрації (до 57 %об.) розчинами азотної кислоти та термодинаміки процесу. Встановлено вплив тиску газу на показники процесу кислотоутворення, в тому числі і на коефіцієнт масопередачі, $K=f(P^{-0,5})$.

7. Створено математичні моделі, в тому числі для розрахунків ККД контактної пристрою та коефіцієнта масопередачі, які дозволяють розрахувати абсорбційний процес в широких фізико-хімічних та гідродинамічних умовах та, на підставі цього, запропонувати нові технологічні рішення в виробництві азотної кислоти.

8. Отримано нові дані щодо рівноваги між оксидами азоту і розчинами азотної кислоти в діапазоні $80 \div 99$ %мас. HNO_3 . Показано, що при наближенні до 100 %мас. HNO_3 $\lg K_1$ прямує до $-\infty$. Ці дані необхідні для розрахунків по оптимізації технології концентрованої азотної кислоти та кислоти проміжної концентрації.

9. Вперше досліджено процеси концентрування слабких нітрозних газів (наприклад, плазмохімічних та ін.) з вмістом кисню більш 20 %об. з використанням $70 \div 95$ %-вої азотної кислоти. Отримано абсолютні значення показників процесів абсорбції і десорбції, створено кінетичні рівняння для розрахунку ступеня абсорбції і ступеня видудання та встановлено вплив вмісту кисню в нітрозному газі на ці процеси.

10. На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень розроблено алгоритм розрахунку абсорбційного процесу з урахуванням гомогенно-гетерогенного характеру процесу окиснення NO киснем до NO₂ та додаткового кислотоутворення за рахунок “рідиннофазових окиснювальних” процесів.

11. Розроблено спосіб регулювання співвідношення окиснювальних і масообмінних процесів в абсорбційній колоні, що базується на розміщенні в її визначених зонах насадкових елементів для забезпечення більш прийнятної окисненості нітрозного газу по висоті колони і, відтак, забезпечення інтенсивної переробки оксидів азоту в азотну кислоту.

12. Результати експериментальних досліджень процесу окиснення NO киснем, а також абсорбції оксидів азоту в присутності окиснювально-масообмінних елементів підтверджено позитивними промисловими випробуваннями на ВАТ “Рівнеазот”, Северодонецькому ДПП “Об’єднання Азот” і передані для впровадження в ЗАТ “Северодонецький ОРГХІМ” і УкрДІАП. Вони також є істотним доповненням бази даних САПР ХТС одержання азотної кислоти.

13. Отримані кінетичні закономірності стали основою для розробки ряду нових технологічних схем одержання азотної кислоти і пропозицій по удосконаленню існуючої її технології. Зокрема запропоновано: 1) схему переробки слабких нітрозних газів з високим вмістом кисню; 2) замкнуту схему переробки плазмохімічних нітрозних газів; 3) схему переробки нітрозних газів парокисневої конверсії аміаку в 65 %-ву азотну кислоту; 4) удосконалену схему виробництва азотної кислоти на базі агрегату УКЛ-69. Представлено орієнтовну техніко-економічну оцінку запропонованих технологічних рішень, яка свідчить про їх економічну ефективність і доцільність.

14. За рахунок комплексного підходу до вивчення механізмів й кінетичних закономірностей процесів окиснення оксиду азоту (II) і абсорбції оксиду азоту (IV) розчинами азотної кислоти, визначено раціональне співвідношення швидкостей процесів окиснення і абсорбції, розроблено способи інтенсивної переробки оксидів азоту в азотну кислоту, що дало змогу запропонувати нові технології виробництва HNO₃ при зменшенні шкідливих викидів в атмосферу, що є рішенням важливої народногосподарської задачі.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Ворожбян М.И., Печенко Т.И. Глава 11. Кинетика абсорбции нитрозных газов в производстве неконцентрированной азотной кислоты. //Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ/Под ред. А.Я. Лобойко - Харьков: Основа, 1993. – С. 163-174.

2. Атрощенко В.И., Конвисар В.И., Шапка А.В., Ворожбян М.И., Копейкина А.И., Найда Н.С. Особенности переработки слабых нитрозных газов с повышенным содержанием кислорода в неконцентрированную азотную кислоту//Химическая промышленность.- М., 1986. - №1.- С.31-33.

3. Конвисар В.И., Копейкина А.И., Ворожбян М.И., Найда Н.С., Чернышев С.П. Влияние кислорода на интенсивность жидкофазных

окислительных процессов при производстве азотной кислоты//Вестник Харьковского политехнического института. – Харьков: Вища школа, 1988.– Вып.12, №260.- С.50-52.

4 . Печенко Т.И., Ворожбян М.И., Найда Н.С., Букатенко А.И., Маркова Н.Б. Исследование процесса абсорбции концентрированных оксидов азота//Сборник научных трудов ХГПУ :Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье– Харьков: ХГПУ, 1998.- Вып.6 – Ч. 3. – С.474-476.

5 . Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Кобзев А.В., Шапка А.В. Эффективность влияния развитой поверхности насадки на процесс кислотообразования в агрегатах азотной кислоты//Інтегровані технології та енергозбереження.-Харків.: ХДПУ, 1999.- №3.-56-58.

6 . Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Кобзев А.В., Шапка А.В. Исследование процесса окисления оксида азота в динамических условиях//Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1999. - Вып.90.–С.69-72.

7 . Ворожбян М.И., Кобзев А.В. Моделирование процесса кислотообразования на комбинированных массообменных элементах в производстве азотной кислоты//Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000 – Вып.78.-С.61-62.

8 . Ворожбян М.И., Шапка А.В., Кобзев А.В., Маркова Н.Б. Повышение концентрации продукционной азотной кислоты – путь снижения энергозатрат в производстве азотных удобрений//Інтегровані технології та енергозбереження. - Харків.: ХДПУ, 2000. - №1.- С.13-15.

9 . Ворожбян М.И., Шапка А.В., Кобзев А.В., Лобойко А.Я., Маркова Н. Б. Изучение процесса кислотообразования на комбинированных массообменных элементах//Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск.: УДХТУ, 2000. - №1.- С.292-293.

10 . Ворожбян М.И., Шапка А.В., Удовенко А.Г., Кобзев А.В. К вопросу о равновесии в системе "оксиды азота – азотная кислота"//Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 2000. - Вып.79. –С.54-56.

11 . Ворожбян М.И., Шапка А.В., Кобзев А.В. Исследование влияния содержания кислорода в нитрозном газе и температуры на интенсивность поглощения оксидов азота//Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 2000. –Вып.81.– С.59-61.

12 . Ворожбян М.И., Шапка А.В., Кобзев А.В. Десорбция оксидов азота из растворов азотной кислоты//Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: ХДПУ, 2000. - №2.- С.73-75.

13 . Печенко Т.И., Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Найда Н.С., Кобзев А.В. Математическое описание влияния основных факторов на процесс переработки концентрированных нитрозных газов в азотную кислоту//Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. -Вып. 105.– С.72-75.

14. Ворожбян М.И., Кобзев А.В., Шапка А.В. Влияние поверхности насадки на скорость процесса окисления NO в динамических условиях//Интегровані технології та енергозбереження. - Харків: ХДПУ, 2000. - №3.- С.85-90.

15. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Маркова Н.Б. Жидкофазные процессы, протекающие в производстве азотной кислоты, и их математическое описание//Труды Одесского государственного политехнического университета. – Одесса: ОГПУ, 2000. - Вып.1(10).– С.207-210.

16. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Шапка А.В., Кобзев А.В. Механизм "жидкофазного" окисления оксидов азота при их переработке в азотную кислоту//Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып.123.- С.13-19.

17. Ворожбян М.И., Шапка О.В., Лобойко О.Я. Роль тиску в технології переробки плазмохімічних нітрозних газів в азотну кислоту//Збірник наукових праць Харківської державної академії залізничного транспорту – Харків: ХДАЗТ, 2000. - Вип.42. – Ч.1.–С.118-122.

18. Ворожбян М.И., Шапка А.В., Лобойко А.Я., Кобзев А.В., Маркова Н.Б. Разработка надежного алгоритма расчета процесса абсорбции оксидов азота //Сборник трудов НИОХИМ – Харьков: НИОХИМ, 2001. -Т.72.– С.195-198.

19. Ворожбян М.И., Лобойко О.Я., Кобзев О.В. Вплив гетерогенних умов на окиснювальні процеси в технології азотної кислоти//Хімічна промисловість України.-Київ, 2001.- №4(45).- С. 36-39

20. Ворожбян М.И., Шапка А.В., Копейкина А.И., Кобзев А.В., Маркова Н.Б. Технология получения азотной кислоты из плазмохимических нитрозных газов//Интегровані технології та енергозбереження. - Харків: ХДПУ, 2001. - №3.- С.102-105.

21. Ворожбян М.И., Кобзев А.В., Шапка А.В. Управление процессом кислотообразования в производстве азотной кислоты с целью снижения выбросов оксидов азота в атмосферу//Вестник Национального технического университета "ХПИ". – Харьков: НТУ "ХПИ", 2001.- Вып.14.- С.277-281.

22. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Кобзев А.В. Изучение влияния различных технологических параметров и поверхности насадочных элементов на процесс кислотообразования в производстве азотной кислоты// Труды Одесского государственного политехнического университета. – Одесса: ОГПУ, 2001.- №3.- С.259 – 263.

23. М. И. Ворожбян, А. Я. Лобойко, А. В. Шапка, Н. Б. Маркова. Соотношение окислительных и абсорбционных процессов при переработке оксидов азота в азотную кислоту //Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 2001. - №6.- С.61-63.

24. Патент України 43520, МПК СО1В21/40 Спосіб одержання азотної кислоти/ Ворожбян М.И., Шапка О.В., Лобойко О.Я., Савенков А.С., Перепада М.П., Туголуков О.В., Степанов В.А., Кулацкий М.С.; Заявл. 19.12.2000; Опубл. 17.12.01; Промислова власність №11.

25 . Патент України 43521, МПК С01В21/40 Спосіб отримання азотної кислоти/ Савенков А.С., Ворожбіян М.І., Губа Н.Б., Перепадя М.П., Туголуков О.В., Степанов В.А., Кулацкий М.С., Зарубін В.М.; Заявл. 19.12.2000; Опубл. 17.12.01; Промислова власність №11.

26 . Конвисар В.И., Шапка А.В., Ворожбиян М.И., Копейкина А.И., Серик С.В. Об устранении вредных выбросов в атмосферу в производстве азотной кислоты//Тез. докл. науч.-техн. конф. "Наука-производству", посвященной 50-летию образования г. Чирчик. – Чирчик: ТашПИ, 1984.-С.18.

27 . Конвисар В.И., Ворожбиян М.И., Герасименко О.Л., Коровин О.В. Интенсификация производства азотной кислоты как сырья для производства минеральных удобрений//Тез. докл. Республ. конф. молодых ученых "Актуальные проблемы хим. науки и производства". – Днепропетровск, 1984. – Вып.1.–С.21-23.

28 . Конвисар В.И., Ворожбиян М.И., Копейкина А.И., Найда Н.С. Массообменные процессы при переработке нитрозных газов, содержащих 20, 5% об. кислорода в неконцентрированную азотную кислоту//Тез. докл. Всес. научной конф. "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств". – Харьков: ХПИ, 1985.- Ч.3.- С.148.

29 . Атрощенко В.И., Конвисар В.И., Ворожбиян М.И., Копейкина А.И., Чернышев С.П., Найда Н.С. Разработка технологического процесса и создание промышленного производства слабой азотной кислоты плазмохимическим методом заданной мощности//Сб. науч. тр. "Работы в обл. массообменных процессов за период 1983-1985 гг. по координац. плану головного подразделения".- Северодонецк.: Госнииметанолпроект, 1985.- С.194-196.

30 . Конвисар В.И., Шапка А.В., Ворожбиян М.И., Копейкина А.И., Чернышев С.П., Найда Н.С. Исключение вредных выбросов в производстве азотной кислоты//Тез. докл. Всесюз.. совещ. по проблеме охраны воздушного бассейна от выбросов предприятий хим. пром. и пром. стройматериалов. – Ереван, 1986.- С.72.

31 . Конвисар В.И., Шапка А.В., Ворожбиян М.И., Копейкина А.И., Найда Н.С. Интенсификация работы абсорбционных колонн в производстве неконцентрированной азотной кислоты//Тез. докл. I Всес. совещ. "Повышение эффективности и надежности машин и аппаратов основной химии". – Сумы, 1986.- С.153.

32 . Конвисар В.И., Шапка А.В., Ворожбиян М.И., Копейкина А.И. Пути интенсификации процессов получения неконцентрированной азотной кислоты//Тез. докл. III Всес. совещ. по проблеме "Абсорбция газов".- Таллинн, 1987.-С. 29-31.

33 . Конвисар В.И., Печенко Т.И., Ворожбиян М.И., Найда Н.С., Грицай Е.Н. Исследование влияния температуры на поглощение оксидов азота растворами азотной кислоты//Вестник Харьковского политехнического института – Харьков: Вища школа, 1988. – Вып.12, №260.- С.45-47.

34 . Конвисар В.И., Печенко Т.И., Ворожбиян М.И., Найда Н.С., Копейкина А.И. Влияние нитрозности газа парокислородной конверсии

аммиака на концентрацию продукционной кислоты//Вестник Харьковского политехнического института . – Харьков: Вища школа, 1988. – Вып.12, №260.- С.48-49.

35 . Печенко Т.И., Ворожбян М.И., Найда Н.С., Конвисар В.И. Определение рациональных режимов переработки газов парокислородной конверсии аммиака//Тез. докл. XIV Всес. науч.-техн. конф. по ТНВ. – Львов, 1988.-Ч.2.-С.130.

36 . Конвисар В.И., Ворожбян М.И., Копейкина А.И. Влияние технологических параметров на жидкофазные окислительные процессы//Тез. докл. XIV Всес. науч.-техн. конф. по ТНВ. – Львов, 1988.- Ч.2.-С.131.

37 . Конвисар В.И., Ворожбян М.И., Копейкина А.И., Найда Н.С., Микиша Г.В. Результаты обследований агрегата производства азотной кислоты под давлением 0,716 МПа на Невинномыском ПО "Азот"//Тез. докл. VI Всес. науч. сем. "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты". – Черкассы: НИИТЭХИМ, 1988.- С.53-54.

38 . Конвисар В.И., Копейкина А.И., Ворожбян М.И., Шапка Н.С., Максимович Н.И. Влияние концентрации кислоты и линейной скорости газа на интенсивность жидкофазных окислительных процессов//Тез. докл. VI Всес. науч. сем. "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты". – Черкассы: НИИТЭХИМ, 1988.- С.89-91.

39 . Лобойко А.Я., Ворожбян М.И., Копейкина А.И., Найда Н.С., Золотарев О.Н. Абсорбция слабых нитрозных газов растворами азотной кислоты повышенной концентрации//Сб. науч. тр. "Работы в области массообменных процессов" – Северодонецк.: Госнииметанолпроект, 1989.-С. 44-45.

40.Конвисар В.И., Печенко Т.И., Ворожбян М.И., Найда Н.С., Лезная Н. В. Получение 65%-ной азотной кислоты при переработке газов парокислородной конверсии аммиака//Сб. науч. тр. "Работы в области массообменных процессов" – Северодонецк.: Госнииметанолпроект, 1989.- С. 48-49.

41 . Копейкина А.И., Конвисар В.И., Шапка А.В., Ворожбян М.И. О влиянии нитрозности газа на процесс кислотообразования//Сб. науч. тр. "Работы в области массообменных процессов" – Северодонецк.: Госнииметанолпроект, 1989.-С.61-62.

42 . Шапка А.В., Ворожбян М.И., Костыркин О.В. Интенсификация массообменных процессов в получении азотной кислоты//Тез. докл. VIII Республ. конф. "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов хим. производств". – Днепропетровск: Заря, 1991.-С.125-126.

43 . Ворожбян М.И., Копейкина А.И., Костыркин О.В. Интенсификация жидкофазных процессов как способ повышения степени переработки оксидов азота//Тез. докл. XV Всес. конф. хим. техн. неорг. вещ-в. – Казань, 1991.- С.274-275.

44 . Конвисар В.И., Печенко Т.И., Ворожбян М.И., Найда Н.С., Близнюк О.Н. Выбор технологического режима переработки газов

парокислородной конверсии аммиака в неконцентрированную азотную кислоту//Тез. докл. VII Всес. сем. "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты". – Харьков: ХПИ, 1991.- С.55-58.

45. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Шапка А.В., Костыркин О.В., Лозовик Н.И., Яковенко В.И. Пути повышения степени абсорбции оксидов азота в агрегатах производства неконцентрированной азотной кислоты//Тез. докл. VII Всес. сем. "Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты". – Харьков: ХПИ, 1991.- С.39-41.

46. Шапка О.В., Ворожбян М.И., Костыркин О.В. Вплив розвиненої поверхні на інтенсивність переробки оксидів азоту//Тез. докл. 55 Наук.-техн. конф. кафедр інституту та спеціалістів залізничного транспорту. – Харків: ХІПТ, 1993.- С.53-59.

47. Шапка А.В., Ворожбян М.И., Костыркин О.В. Снижение содержания оксидов азота в выхлопных газах азотнокислотных систем//Тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. "Экология химических производств". – Северодонецк, 1994.- С.138-139.

48. Шапка А.В., Ворожбян М.И., Костыркин О.В. Оптимизация окислительных и абсорбционных процессов в производстве неконцентрированной азотной кислоты//Информ. листок о научно-техн. достижении №123-95. – Харьков: ХАРИНТЭИ.- 1995.- С.1-3.

49. Шапка А.В., Ворожбян М.И., Костыркин О.В. Влияние фактора развитой поверхности на процесс переработки оксидов азота в азотную кислоту//Тр. Межд. науч.-техн. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". – Харьков: ХГПУ, 1995.- С.81.

50. Шапка А.В., Ворожбян М.И., Найда Н.С., Маркова Н.Б., Кобзев А. В. Исследование процесса кислотообразования на комбинированных массообменных элементах при различных гидродинамических условиях//Тр. межд. науч.-техн. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". – Харьков, Мишкольц, Магдебург: ХГПУ, 1997.– Ч.4. - С.172-175.

51. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Кобзев А.В., Маркова Н.Б. Раскрытие составляющих частей процесса кислотообразования на массообменных элементах при абсорбции оксидов азота растворами HNO_3 с целью их более полной переработки//Сб.тр. междунар. научно-техн. конф. "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ".- Одесса, 2001.- Т.2.- С.21-25.

52. Ворожбян М.И., Лобойко А.Я., Копейкина А.И., Печенко Т.И. Влияние кислорода на окислительные процессы в системе $\text{NO}_x - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. //Украинский химический журнал.- Киев, 2001.-№8.- С.99-102.

53. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч.1. Зв'язаний азот): Підручник/ Лобойко О.Я., Товажнянский Л.Л., Слабун І.А., Зезекало І.Г., Гринь Г.І., Савенков А.С., Царьова З.М., Ворожбян М.І., Кутовий В.В., Конвісар В.І., Шапка О.В.- Харків: НТУ"ХП", 2001 – 512 с.

Дисертант висловлює глибоку подяку доктору технічних наук, професору Шапці О.В. за консультації з окремих питань фізико-хімії окиснювальних процесів.

АНОТАЦІЇ

Ворожбіян М.І. Окиснювальні та абсорбційні процеси в технології азотної кислоти. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2002.

Дисертація присвячена вивченню фізико-хімічних закономірностей окиснювальних та абсорбційних процесів в технології азотної кислоти і на їх підставі розробці нових технологічних схем, що забезпечують інтенсивну переробку оксидів азоту в азотну кислоту.

В роботі, на основі детальних експериментальних досліджень, надано оцінку ролі окиснювальних та абсорбційних процесів, що забезпечують інтенсивну технологію азотної кислоти. Вивчено кінетику і розкрито механізм окиснення оксиду азоту (II) в гомогенно-гетерогенних умовах, а також в приграничному шарі системи “газ - рідина”. Суттєво розширено діапазон досліджень процесу абсорбції оксиду азоту за їх вмістом в нітрозному газі та тиску, що дало змогу, за рахунок комплексного підходу, запропонувати ведення процесу переробки оксидів азоту в азотну кислоту в умовах раціонального співвідношення швидкостей процесів окиснення і абсорбції.

Запропоновано технологічні схеми: переробки слабких нітрозних газів з високим вмістом кисню; нітрозних газів парокисневої конверсії аміаку; замкнену технологічну схему переробки плазмохімічних нітрозних газів в азотну кислоту та інші.

Ключові слова: ОКСИДИ АЗОТУ, КИСЕНЬ, ОКИСНЕННЯ, АЗОТНА КИСЛОТА, НІТРОЗНИЙ ГАЗ, АБСОРБЦІЯ, МАСООБМІН, ТИСК, КІНЕТИКА, ТЕХНОЛОГІЯ.

Ворожбиян М.И. Окислительные и абсорбционные процессы в технологии азотной кислоты. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2002.

Диссертация посвящена изучению физико-химических закономерностей окислительных и абсорбционных процессов в технологии азотной кислоты и на их основе разработке новых технологических схем, обеспечивающих интенсивную переработку оксидов азота в азотную кислоту.

Установлено влияние на скорость реакции окисления NO кислородом до NO₂ гидродинамической обстановки в реакторе, а также соотношения его поверхности к объему.

Предложен и экспериментально подтвержден механизм окисления NO кислородом с образованием промежуточного комплекса $O_2NO \cdot NO$. Обоснован способ ускорения процесса окисления оксида азота (II) кислородом и определены зоны абсорбционной колонны производства азотной кислоты, где применение этого способа дает наибольший эффект, то есть обеспечивает интенсивное протекание процесса переработки оксидов азота в азотную кислоту за счет увеличения степени абсорбции последних.

На основе экспериментальных исследований дана количественная оценка влияния кислорода на скорость кислотообразования при переработке нитрозных газов, богатых кислородом. Раскрыт механизм так называемых “жидкофазных окислительных” процессов, доказано, что дополнительное кислотообразование фактически протекает за счет окисления NO в пограничном слое системы “газ – жидкость” и может составлять до 45 % от общего прироста кислотообразования. Это позволило не только расширить знания по составляющим данного процесса, но и предложить способ ускорения переработки газов с повышенным содержанием кислорода.

Изучены процессы, протекающие на комбинированных массообменных элементах, что позволило обосновать их конструкцию и выдать рекомендации по организации совместных процессов окисления и абсорбции с целью достижения максимальных значений кислотообразования при переработке оксидов азота в азотную кислоту.

Установлены предельные значения концентрации продукционной азотной кислоты при абсорбции концентрированных (по оксидам азота) нитрозных газов, а также влияние давления газа на процесс кислотообразования как фактора, влияющего на гидродинамику контактного устройства и, вместе с тем, снижающего коэффициент массопередачи.

Определена роль инертов при переработке нитрозных газов в азотную кислоту, установлено, что в уравнениях, описывающих процесс абсорбции не должны объединяться понятия общего давления и концентрации NO_x , выраженной через парциальное давление.

Результаты исследований окислительных и абсорбционных процессов обработаны с использованием современных математических методов на ЭВМ. Представлены соответствующие модели, в том числе универсальная модель, связывающая КПД тарелки и коэффициент массопередачи, что позволило усовершенствовать расчеты абсорбционного процесса.

Изучены процессы концентрирования слабых нитрозных газов с использованием 70-95 %-ной азотной кислоты.

Полученные экспериментальные данные позволили комплексно оценить все стадии процессов, протекающих при кислотообразовании, и обосновать рациональное соотношение скоростей окислительных и абсорбционных процессов в зависимости от составов газовой и жидкой фаз, а также предложить способ ускорения лимитирующей стадии процесса кислотообразования – окисления оксида азота (II).

Предложены схемы переработки слабых нитрозных газов с высоким содержанием кислорода и нитрозных газов парокислородной конверсии

аммиака в азотную кислоту, а также замкнутая схема переработки плазмохимических нитрозных газов в неконцентрированную азотную кислоту и др.

Основные результаты работы нашли внедрение на ОАО “Ровноазот”, Северодонецком ГПП “Объединение Азот”, а также переданы для использования в УкрГИАП при проектировании новых агрегатов производства азотной кислоты.

Ключевые слова: ОКСИДЫ АЗОТА, КИСЛОРОД, ОКИСЛЕНИЕ, АЗОТНАЯ КИСЛОТА, НИТРОЗНЫЙ ГАЗ, АБСОРБЦИЯ, МАССООБМЕН, ДАВЛЕНИЕ, КИНЕТИКА, ТЕХНОЛОГИЯ.

Vorozhbiyan M.I. Oxidative and absorption processes in nitric acid technology . – Manuscript.

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on the speciality 05.17.01 technology of inorganic substances. National Technical University Kharkiv Polytechnical Institute, Kharkiv, 2002.

The thesis is devoted to physico-chemical principles of oxidative and absorption processes in the technology of nitric acid and the elaboration on such basis of new technological schemes providing the intensive processing of nitrogen oxides for nitric acid.

In the work on the base of profound experimental investigations the evaluation of the role of oxidative and absorption processes ensuring the intensive technology of nitric acid is made. The kinetic is studied and the mechanism of oxidation of nitrogen oxide (II) under homogeneous-heterogeneous conditions is cleared up as well as in the pre-boundary layer of the gas-liquid system. The range of investigations of the process of absorption of nitrogen oxide is extended considerably as for their content in nitrous gas and pressure. This way gave the opportunity to propose the fulfilment of the process of processing nitrogen oxides for nitric acid under the conditions of rational correlation between oxidation rate and absorption rate.

There are proposed the technological scheme of mutual processing weak nitrous gases with high oxygen content and nitrous gases of vapour-oxygen conversion of ammonia, the complete technological scheme of the processing of plasmochemical nitrous gases for nitric acid and others.

Key words: NITROGEN OXIDE, OXYGEN, OXIDATION, NITRIC ACID, NITROUS GAS, ABSORPTION, MASS-TRANSFER, PRESSURE, KINETICS, TECHNOLOGY.