KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Algirdas Saigūnas

Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos technologija

Baigiamasis bakalauro darbas

Vadovas

Lekt. Dr. Andrius Jaskūnas

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra

TVIRTINU

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė

Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos technologija

Baigiamasis bakalauro darbas

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81001)

Vadovas

Lekt. Dr. Andrius Jaskūnas

Recenzentas

Lekt. Dr. Simona Ostachavičiute

Darbą atliko

Algirdas Saigūnas

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Algirdas Saigūnas

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81001)

Baigiamojo darbo „Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos technologija“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

20_ _ m. _____ mėn. _ _ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Algirdas Saigūnas** baigiamasis darbas tema „Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos technologija“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

_____ _____

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka) (parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. E. Valatka

Dekano įsakymas ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja
prof. dr. Ingrida Ancutienė

2015 m. vasario mėn. 10 d.

BAKALAURO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui **ALGIRDUI SAIGŪNUI**

1. Darbo tema: **Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos technologija.**

2. Darbo tikslas: **išnagrinėti nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos teoriją ir technologiją bei atlikti vienos iš gamybos stadijų – amoniako oksidavimo technologinius skaičiavimus.**

3. Darbo sudėtinės dalys:
Įvadas.
Teorinė dalis: nekoncentruotos azoto rūgšties poreikis ir panaudojimo sritys, fizikinės-cheminės savybės ir gamybos būdai.
Projektinė dalis: technologinės schemos aprašymas ir pagrindinių gamyboje naudojamų įrenginių parametrai, nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos amoniako oksidavimo stadijos šilumos ir medžiagų balansų skaičiavimai, kontaktinio aparato konstrukciniai skaičiavimai, darbo saugos ir aplinkos apsaugos sprendimai.
Grafinė dalis: technologinė schema (A1 formatas) ir kontaktinio aparato konstrukcinis brėžinys (A1 formatas).
Apibendrinimai.
Literatūros sąrašas.

Užduoties išdavimo data: 2015-02-10
Užbaigto darbo pateikimo terminas: 2015-05-20

Vadovas:

_____ _____
(vardas, pavardė) (parašas, data)

Užduotį gavau:

_____ _____
(vardas, pavardė) (parašas, data)

Summary

Nitric acid is one of the most important products of chemical industry. AB „Achema“ manufactures nitric acid by using a dualpressure system. The concentration of the nitric acid that is produced using a dualpressure system is approximately 56-59 % .

The aim of this project was to study the theoretical knowledge of these procesesses, manufacturing technology and to perform technological calculations of raw and supplementary materials for the production of nitric acid. In order to do that I had to complete these tasks:

- Analize various methods of production and usage of nonconcentrated nitric acid;
- Present the description of a technological scheme, and the parameters of the main equipment;
- Perform scientific calculations to determine the consumption of raw materials and energy required for the technological process;
- Perform construction calculations for the ammonia oxidation apparatus;
- Present environmental solutions.

Also two schemes on a A1 format paper are presented in this work:

- Flow sheet of an unconcentrated nitric acid;
- Ammonia oxidation apparatus.

Turinys

Įvadas.....7
1. Teorinė dalis.....8
1.1. Azoto rūgšties poreikio apžvalga, panaudojimas, suvartojimas.....8
1.2. HNO_3 cheminės ir fizikinės savybės.....10
1.3. Pagrindiniai azoto rūgšties gamybos būdai.....11
1.4. Azoto rūgšties gamybos fizikocheminiai pagrindai.....12
1.5. Amoniako oksidavimo katalizatoriai.....15
1.6. Azoto rūgšties liekamųjų dujų valymas.....18
2. Projektinė dalis.....20
2.1. Azoto rūgšties gamybos technologinės schemos aprašymas.....20
2.2. Pagrindinių įrengimų charakteristikos.....28
2.3. Kontaktinio aparato aprašymas.....33
2.4. Kontaktinio aparato medžiagų balansas.....35
2.5. Kontaktinio aparato šilumų balansas.....38
2.6. Kontaktinio aparato konstrukciniai skaičiavimai.....40
3. Aplinkosauga ir darbo sauga.....47
4. Apibendrinimai.....51
Literatūros sąrašas.....52
Priedai.....53

Įvadas

AB „Achema“ – didžiausia azoto trąšų ir kitų pramoninių chemijos produktų gamintoja šalyje bei didžiausia tokio pobūdžio gamykla Baltijos šalyse. Azoto rūgštis yra vienas svarbiausių chemijos pramonės produktų. AB „Achema“ gaminama 56-59 % nekoncentruota azoto rūgštis, vandeniu absorbuojant azoto oksidus.

Šio bakalauro darbo tikslas – išnagrinėti nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos teoriją ir technologiją bei atlikti vienos iš gamybos stadijų – amoniako oksidavimo technologinius skaičiavimus. Norint pasiekti ši tikslą reikia atlikti šias užduotis:

- Išanalizuoti nekoncentruotos azoto rūgšties poreikio ir panaudojimo sritis, ir gamybos būdus;
- Pateikti technologinės schemos aprašymą ir pagrindinių gamyboje naudojamų įrenginių parametrus;
- Atlikti nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos šilumos ir medžiagų balansų skaičiavimus;
- Atlikti kontaktinio aparato konstrukcinius skaičiavimus;
- Pateikti darbo saugos ir aplinkos apsaugos sprendimus.

Darbo grafinė dalis susideda iš dviejų brėžinių:

- nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos technologinė schema (A1 formatas);
- kontaktinio aparato konstrukcinio brėžinio schema (A1 formatas).

1. Teorinė dalis

1.1 Azoto rūgšties poreikio apžvalga, panaudojimas, suvartojimas

Azoto rūgštis yra viena iš svarbiausių rūgščių, o ir pagal gamybos apimtį ji užima antrąją vietą po sieros rūgšties. Per metus pasaulyje pagaminama 60 milijonų tonų azoto rūgšties, iš jų 20 milijonų tonų pagaminama Europoje.

Azoto rūgštis naudojama daugelyje sričių: 75−80 % visos pagaminamos azoto rūgšties sunaudojama mineralinių trąšų gamyboje, didžąją šių trašų dalį sudaro amonio nitratas NH_4NO_3, o 10–15 % − sprogstamųjų medžiagų, sintetinių dažų, adipo rūgšties, dinitro tolueno ir nitrobenzeno gamybai.

Atsižvelgiant į naudojimo paskirtį gaminama silpnai koncentruota arba labai koncentruota azoto rūgštis. Silpnai koncentruota (50 − 65 %) azoto rūgštis puikiai tinka trąšų gamybai. Labiau koncentruota (97 − 98,5 %.) azoto rūgštis yra naudojama organinių medžiagų reakcijose.

Nitro grupė taip pat turi daugybę kitų panaudojimo būdų organinėje sintezėje, ypač nitrinimo reakcijose. Šiose reakcijose sujungiamos azoto rūgštis ir sieros rūgštis, kad būtų sukurti nitrato jonai, kurie reaguoja su aromatiniais junginiais tokiais kaip benzenas. Tokia reakcija naudojama gaminti daugybei skirtingų junginių, pvz. kaip sprogstamoji medžiaga TNT (trinitrotoluenas).

Naudojant azoto rūgštį taip pat galima susintetinti tokias medžiagas kaip nailonas. Jis gaunamas pasinaudojant azoto rūgšties oksiduojančiomis savybėmis ir sumaišius ją su cikloheksanu. Taip pat azoto rūgštis naudojama kaip oksidatorius raketose naudojančiose skystą kurą. Šuo atveju naudojami labai koncentruoti tirpalai, pavyzdžiui – rūkstanti azoto rūgštis (gryna arba sumaišyta su sieros rūgštimi).

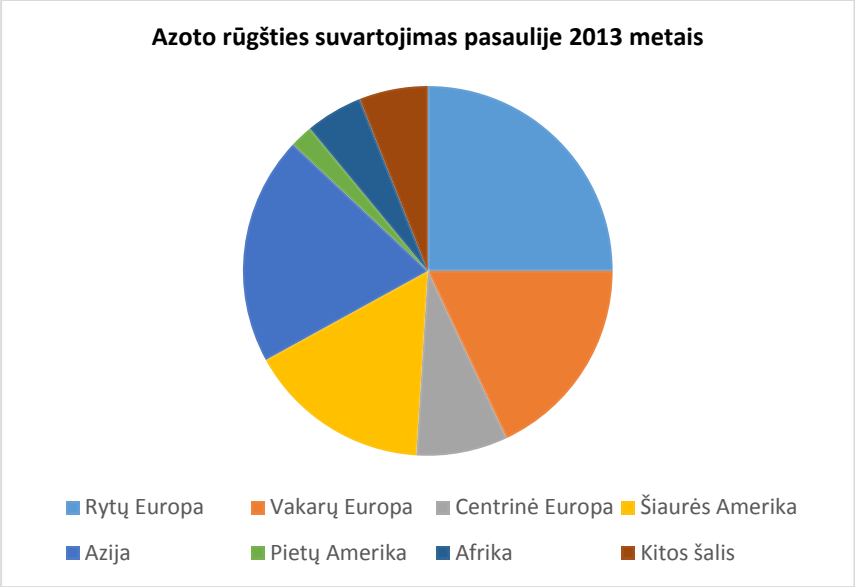
Praskiesti azoto rūgšties tirpalai (dažniausiai nuo 0,5 % iki 5 %) yra naudojami aptikti metalų pėdsakams tirpaluose. Šiam procesui reikalingi ypač gryni tirpalai, nes netgi labai maži teršalų kiekiai gali paveikti rezultatus. Taip pat mažų koncentracijų tirpalai (dažniausiai 10 %) yra naudojami sukurti pasendintam daiktų, pagaminamiems iš pušų ir klevų, įvaizdžiui. Suteikta pilkai auksinė spalva yra panaši į seną vašku arba alyva dažyto medžio paviršių.

Azoto rūgšties ėdriosios savybės yra panaudojamos keliais būdais, pavyzdžiui apdirbant nerūdijantį plieną. Vandens, azoto rūgšties ir alkoholio mišinys yra plačiai menininkų naudojamas graviruojant metalus. Ši savybė taip pat naudojama kai kuruose stipriuose valymo produktuose, kuruos sudaro iki 30 % azoto rūgšties ir 40 % fosforo rūgšties. Šie produktai buvo specialiai sukurti, kad pašalintų maisto ir pieno likučius, pašalinant kalcio ir magnio nuosėdas.

Galiausiai, naudojant azoto ir sieros rūgščių mišinį, azoto rūgštis yra naudojama farmacijos pramonėje, nustatant alkaloidus (pvz. LSD). Šio proceso metu susidaro įvairios spalvos, kurios

priklauso nuo mėginyje esančio alkaloido. Šis tirpalas yra vadinamas Erdmano (Erdmann's) reagentu ir jis taip pat naudojamas botanikoje nustatant alkaloius augaluose.

2013-tais metais beveik 80 % visos azoto rūgšties buvo sunaudota trąšų gamybai, iš kurių 96 % sudarė amonio nitratas ir kalcio amonio nitratas.



1 pav. Azoto rūgšties suvartojimo pasaulyje skritulinė diagrama.

Nuo 1994 m. didžiausias padidėjimas gamyboje ir suvartojime buvo pastebėtas Kinijoje. Nuo 2008 m. iki 2013 m. kasmet pasaulinis azoto rūgšties suvartojimas išaugdavo 2 %. Prognozuojama, kad nuo 2013 m. iki 2018 m. pasaulinis azoto rūgšties suvartojimas kiekvienais metais išaugs 2,3 %.

1.2 HNO_3 cheminės ir fizikinės savybės

Azoto rūgštis yra stiprus oksidatorius, kuris gali būti trijų agregatinių būsenų. Rūgštis maišosi su vandeniu bet kokiais santykiais, todėl gali būti gaminama įvairių koncentracijų. Pagal koncentraciją rūgštis skirstoma į nekoncentruotą (60 – 62 %) ir koncentruotą (98 – 99 %). Paprastu distiliavimo būdu didesnės nei 68 % koncentracijos azoto rūgšties pagaminti neįmanoma, nes ji su vandeniu sudaro Azeotropinį mišinį. Papildomam rūgšties koncentravimui naudojami kiti būdai. Gryna bevandenė rūgštis yra takus bespalvis skystis, turintis dusinantį kvapą. Tačiau tai yra nestabilus junginys, kuris net ir kambario temperatūroje pradeda skilti:

$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + H_2O + O_2$

Didėjant temperatūrai terminis skilimas didėja ir dėl to rūgštis nusidažo rusva spalva. Koncentruota azoto rūgštis yra labai stiprus oksidatorius, kuris dažniausiai yra naudojamas raketų kure. Dėl laikymo ypatumų tenka naudoti korozijos inhibitorių HF (vandenilio fluoridą).

Greta azoto rūgšties verta paminėti ir nitrinę rūgštį kadangi ji taip pat susidaro azoto rūgšties gamybos metu ir yra tos gamybos tarpinis junginys:

$NO + NO_2 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_2$

Nitritinė rūgštis egzistuoja tik šaltuose tirpaluose ir dažniausiai aptinkama praskiestuose tirpaluose. Nitrinė rūgštis yra silpna rūgštis.

Azoto rūgšties tirpaluose nitrinė rūgštis egzistuoja nedisocijavusi su N_2O_3 ir N_2O_4 oksidais esant smėlio, stiklo atplaišų ar kitų aštrių objektų. Net ir žemoje temperatūroje nitritinė rūgštis disproporcionoja:

$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$.

Nustatyta, kad azoto rūgšties gamybos metu vykstant azoto oksidų absorbcijai vandeniu gali susidaryti apie 1 % nitritinės rūgšties. Pagrindinės reakcijos, kurios nulemia pusiausvirąjį nitritinės rūgšties kiekį yra:

$2HNO_2 \leftrightarrow N_2O_3 + H_2O$;

$2H_2N_4 \leftrightarrow 2HNO_3 + N_2O_3$.

1.3 Pagrindiniai azoto rūgšties gamybos būdai

Šuo metu pramoniniu būdu azoto rūgštis yra gaminama kataliziškai oksiduojant amoniaką ir gaunant NO dujas – Ostvaldo procesas. Pirmą kartą įdiegtas Vokietijoje ir susideda iš trijų stadijų:

1. Katalizinė amoniako oksidacija atmosferos deguonimi iki atoto monoksido.
2. Azoto monoksido oksidacija iki azoto dioksido.
3. Azoto oksidų absorbcija vandeniu susiformuojant azoto rūgščiai.

Nors pagrindinis procesas yra vienas, galima naudoti įvairių slėgių sistemas:

1. Vieno slėgio sistemos.
2. Dviejų slėgių (mišrios) sistemos.

Vieno slėgio sistemoje amoniako oksidacija ir absorbcija vykdomi tame pačiame slėgyje:

Atmosferiniame;

Vidutinio slėgio (0,23 – 0,3 MPa);

Aukšto slėgio (0,7 – 1,2 MPa);

Atmosferinio slėgio sąlygomis gaunama mažiausios koncentracijos azoto rūgštis (iki 50%). Slėgio padidinimas ne tik padidina produkto koncentraciją, bet ir sumažina aparatūros matmenis. Tokių sistemų trūkumas – dideli katalizatoriaus nuostoliai, kurie didėja didėjant slėgiui.

Dviejų slėgių sistemose amoniako oksidavimas ir azoto dioksido absorbcija vykdomi skirtingose slėgiuose. Amoniako oksidavimas žemesniame, o nitrozinių dujų absorbcija aukštesniame slėgyje.

Moderniose dviejų slėgių sistemose amoniako oksidacija gali būti vykdoma 0,25 – 0,4 MPa slėgyje, o absorbcija 0,7 – 1,2 MPa slėgyje. Tokios sistemos yra diegiamos ypač didelės apimties azoto rūgšties gamyboje.

1.4 Azoto rūgšties gamybos fizikocheminiai pagrindai

Amoniako oksidavimas oro deguonimi

Esant homogeninėms sąlygoms, amoniakui degant deguoninėje aplinkoje susidaro tik molekulinis azotas.

Priklausomai nuo procesų sąlygų amoniakui reguojant su deguonimi gali susidaryti šie junginiai:

$4NH_3 + 5O_2 \leftrightarrow 4NO + 6H_2O$;

$4NH_3 + 4O_2 \leftrightarrow 2N_2O + 6H_2O$;

$4NH_3 + 3O_2 \leftrightarrow 2N_2 + 6H_2O$.

Kartu su šiomis reakcijomis gali lygiagrečiai vykti ir kitos reakcijos susidarant molekuliniam azotui:

$4NH_3 + 6NO \leftrightarrow 5N_2 + 6H_2O$;

$2NO \leftrightarrow N_2 + O_2$;

$2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2$;

$2NH_3 + 3N_2O \leftrightarrow 4N_2 + 3H_2O$;

$8NH_3 + 6NO_2 \leftrightarrow 7N_2 + 12H_2O$.

Visos reakcijos išskyrus amoniako disociacijos reakciją yra egzoterminės, o pirmųjų trijų reakcijų greičių konstantos turi labai dideles reikšmes (iki 10^{31}). Visos reakcijos yra praktiškai negrįžtamos, todėl pramoninėmis sąlygomis svarbiausi bus reakcijų greičiai. Sudėjus visas lygtis matome, kad įprastomis sąlygomis pagrindinis produktas bus molekulinis azotas, todėl todėl yra būtinas katalizatorius. Katalizatorius sulėtina bendrą amoniako oksidavimą ir leidžia jį pabaigti ties pirmaja reakcija susidarančio NO. Slėgio didinimas pirmajai reakcijai turėtu neigiamos įtakos, bet reakcijos pusiausvyros konstanta yra didelis skaičius, todėl slėgio padidinimas žalingos įtakos nepadaro. Svarbiausia, kad dėl to padidėja gamybos našumas pvz. padidinus slėgį nuo 1 iki 8 atm katalizatoriaus apkrovimas padidėja nuo 800 iki 3900 kg NH_3/m^2 per parą. Nevien katalizatorius turi įtakos NO išeigai, svarbus yra ir NH_3/oro santykis , kontaktavimo trukmė bei reakcijos temperatura. Teisingai parinkus šuos parametrus galima pasiekti iki 99 % išeigą.

Amoniako oro santykis

Santykis yra parenkamas toks kad gautųsi maksimalus nitrozinių dujų kiekis. Didesnis NO dujų kiekis užtikrina efektyvią tolimesnę absorbciją vandeniu ir didesnę azoto rūgšties išeigą.

Reikalingą deguonies kiekį suoksiduoti amoniakui galima nustatyti pagal šią suminę lygtį:

$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$

Nepaisant to, kad amoniako oksidavimui į NO užtenka tik 1,25 karto daugiau O_2, pagal suminę proceso lygtį jo reikia daugiau. Pasiliekant prie santykio 1,25 gamybos proceso tarpinėje stadijoje reikės įvesti papildomai daugiau O_2. NO išeiga esant santykiui 1,25 siekia tik 68 %, todėl yra patartina naudoti deguonies perteklių iki santykio 2. Mažiausią deguonies kiekį galima pasirinkti pagal oksidavimo oru temperatūrą: 600 °C – 1,7 , 1000 °C – 1,35 , 1200 °C – 1,3. Esant deguonies pertekliui 1,25, NH_3 koncentracija mišinyje siekia 14,4 %, esant 1,7 – 11,5 %, o esant pertekliui 2 tik 9,5 %.

Nepaisant didelio amoniako koncentracijos NO išeiga limituoja deguonies koncentracija ore. Amoniako, o kartu ir NO koncenytaciją būtu galima padidinti panaudojant gryną deguonį, tačiau tą limituoja 3 faktoriai:

1. Amoniako konversijos laipsnis

Didinant amoniako koncentraciją kas pastebimai mažėja. Pvz. esant O_2 pertekliui 2, padidinus amoniako koncentraciją nuo 11,6 % iki 17,2 %, NO išeiga sumažėja 2 %. Tačiau tai nėra taip blogai nes pasiekiama 1,5 kartus didesnis katalizatoriaus apkrovimas.

2. NH_3/O_2 mišinių sprogumas

Geriausiai sprogsta 22 % amoniako mišinys su oro deguonimi. Sprogumo ribos priklauso nuo O_2 koncentracijos, reakcijos mišinio sklidimo greičio ir mišinyje esančio drėgmės kiekio. Padidėjus mišinyje O_2 kiekiui iki 60 % smarkiai padidėja viršutinė sprogstamoji riba, o apatinė pasikeičia nedaug. Apatiniai sprogstamai ribai įtakos turi kitos degios medžiagos pvz. 2 % H_2 sumažina apatinę sprogstamą ribą nuo 16 % iki 3 %. Tuo tarpu H_2O garai siaurina sprogimo ribas. Esant net ir pačiam sprogiausiam NH_3/O_2 mišiniui sprogimo sklidimo greitis yra tik 0,5 m/s. Toks pliūpsnis aparatūrai didelės žalos nepadaro, tačiau katalizatorius nukenčia, todėl vis tiek didelių nuostolių neišvengiama. Sprogimo ribas galima susiaurinti parenkant dujų judėjimo greitį kuris turėtu, būti didesnis už sprogimo greitį.

3. Amoniako oksidavimo reakcijų egzotermiškumas

Kai reakcijos mišinije nėra H_2O garų, suregavus 1 % NH_3 reakcijos temperatūra padidės 70 °C. Tuo tarpu sumažėjus NO išeigai 1-u % reakcijos temperatūra dar labiau padidėja. Esant realioms sąlygoms reakcijos temperatūra padidėja 67 °C. Turint O_2 santykį 2, oksidavimo reakcijos temperatūra padidės iki 890 °C. Pramonėje didesnėje nei 920 °C temperatūroje dirbti neapsimoka, nes eksponentiškai didėja katalizatoriaus nuostoliai. Priešingai, jei naudojamas nepakankamos koncentracijos NH_3/O_2 mišinys, jį gali tekti pašildyti, kad pasiekti reikiama oksidavimo temperatūrą. Reakcijos terpės temperatūra gali būti apskaičiuota pagal formulę:

$$t_{reakc} = t_{mišinio} + C_{pNH_3} \cdot 68$$

Reaguojančias dujas reikia šildyti, jei oksidacija vykdoma padidintame slėgyje. Reakcijos dujas galima pašildyti nitrozinėmis dujomis. Vis tik norint panaudoti mišinius su didesnėmis amoniako koncentracijomis, egzoterminius efektus galima sumažinti panaudojant vandens garus – dėl didelės šiluminės talpos sureagavus 1 % NH_3 temperatūra padidėja 50 °C. Tai leidžia NH_3 koncentraciją padidinti 2 kartus ir suintensyvinti gamybą.

Temperatūros įtaka amoniako oksidavimui

Amoniako oksidavimui būtinas selektyviai veikiantis katalizatorius. Tokie katalizatoriai nevienodai keičia aktyvacijos energiją visoms reakcijoms. Tačiau neužtenka tiktai panaudoti katalizatorių. Net ir esant O_2 pertekliui, ant platininio katalizatoriaus visas amoniakas yra suoksiduojamas jau 300 °C temperatūroje. Tačiau pagrindinis produktas yra molekulinis azotas. Didesnėje nei 300 °C temperatūroje, reakcijos mišinyje atsiranda NO ir N_2O. Šių dujų koncentracija mišinyje didėja didėjant temperatūrai iki 400 °C. Dar aukštesnėse temperatūrose N_2O koncentracija pradeda mažėti, o NO vis dar didėja iki 600 °C ir daugiau. Reakcijos išeiga yra susijusi su kinetika, visų NH_3 reakcijų su deguonimi greičiai kinta nevienodai. Taigi didėjant temperatūrai didėja katalizatoriaus aktyvumas, nepaisant to kad pirmoji reakcija yra egzoterminė. Galima pabrėžti kad nėra idealios temperatūros amoniako oksidavime. Didėjant temperatūrai didėja ir katalizatoriaus nuostoliai todėl oksidavimas neatliekamas aukštesnėje nei 920 °C temperatūroje. Kita vertus apatinė temperatūra NH_3 oksidavimui yra 600 – 650 °C, žemiau kurios susidaro per daug šalutinių produktų.

Kontaktavimo trukmė

Įprastai kataliziniuose procesuose stengiamasi užtikrinti maksimalią reaguojančių medžiagų kontaktavimo su katalizatoriumi trukmę. Tačiau amoniako oksidavimo metu trukmė neturi būti per didelė, kad amoniakas nebūtų oksiduojamas iki molekulinio azoto. Kontaktavimo trukmė yra apskaičuojama kaip laisvo katalizatoriaus tinklelių tūrio santykis su dujų debitu. Kaip ir temperatūra, kontaktavimo trukmė iš vienos pusės yra ribojama oksidavimo procesu iki N_2 susidarimo, o iš kitos – dideliais nesureagavusiais NH_3 kiekiais. Nustatyta, kad optimali kontaktavimo trukmė yra nuo $1 \cdot 10^{-4}$ iki $2 \cdot 10^{-4}$ sekundės. Kadangi katalizatoriaus tinklelių laisvas tūris yra pastovus dydis, gamyboje kontaktavimo trukmė yra atvirkščiai proporcinga dujų tūriniam greičiui.

1.5 Amoniako oksidavimo katalizatoriai

Iš visų vykstančių amoniako oksidavimo reakcijų, katalizatorius turi būti selektyvus reakcijai vykstančiai iki NO. Nustatyta daug metalų ir jų junginių, kurie yra aktyvūs minėtoje reakcijoje, tačiau didele NO išeigą (>90%) esant temperatūrai tarp 600 °C ir 1000 °C yra gaunama naudojant tik nedaugelį iš jų, o konkrečiau – tik platinos grupės metalus. Be jų naudojami ir kintamo valentingumo metalų oksidai, tačiau jų aktyvumas yra mažesnis ir jie mažiau atsparūs kataliziniams nuodams.

Platininiai katalizatoriai

Efektyviausias yra paladis, bet jis pasižymi palyginti maža lydymosi temperatūra (1555 °C), todėl dažniau yra naudojami platina (1768 °C) ir rodis (1964 °C). Iš esmės katalizatoriaus sudėtį nusprendžia aktyvumo ir kainos santykis.

Pramonėje labiausiai paplito platinos katalizatoriai, kurie savo sudėtyje turi nuo 5 % iki 10 % rodžio. Pasitaiko, kai greta rodžio yra panaudojamas ir paladžio priedas, bet priedų kiekis neviršija 10 %. Svarbiausia priedų paskirtis yra padidinti platinos katalizatoriaus mechaninį atsparumą, sumažinti nuostolius ir padidinti aktyvumą. Nustatyta, kad didesnė NO išeiga gaunama didinant rodžio kiekį platinos katalizatoriuje tik iki 10 % , nes toliau NO kiekis mažėja. Norint dali rodžio pakeisti paladžiu galima naudoti 90 % Pt; 5 % Rh; 5 % Pd sudėties katalizatorių kurio aktyvumas prilygsta 90 % Pt ir 10 % Rh.

Ne visuose sąlygose priedai turi teigiamos įtakos. Pvz. esant atmosferiniame slėgyje, o temperatūrai <800 °C rodžio priedas mažina katalizatoriaus aktyvumą ir NO išeigą (dėl trivalenčio rodžio oksido susidarymo), tokiu atvėju reikia naudoti gryną platinos katalizatorių. Vykdant gamybą aukštame slėgyje reikalinga didelė temperatūra ir naudojamas katalizatorius su didesniu rodžio kiekiu.

Metalų oksidų katalizatoriai

Mažas paplitimas ir didelė platininių katalizatorių kaina nulėmė alternatyvių katalizatorių paieškas tarp kintamo valentingumo metalų oksidų. Esant atmosferiniam slėgiui ir optimalioms temperatūros sąlygoms metalų oksidų katalizatoriai pagal aktyvumą gali būti išdėstyti taip:

$Co_3O_4 > Co_2O_4 > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > Mn_2O_3 > Bi_2O_5 > CuO$

Patys geriausi yra katalizatoriai pagaminti Co, Cr ir Fe oksidų pagrindu. NH_3 oksidavimo lygis lyginant su platininiais katalizatoriais yra pasiekiamas palyginti skirtingomis sąlygomis: kontaktavimo trukmė ilgesnė 10^{-2} s, didelė NO išeiga pasiekiama siauresniame temperatūros intervale (skiriasi 50 – 60 °C). Dėl šios priežasties būtina pašildyti amoniako – oro mišinį, o tai gali iššaukti reakcijas vykstančias ne ant katalizatoriaus. Tiekiamų dujų linijinis greitis taip pat skiriasi ir pakanka tiekti 0,5 – 0,6 m/s greičiu. Didesni dujų greičiai gali sumažinti katalizatoriaus

temperatūrą ir taip pat NO išeigą. Nežymią įtaką NO išeigai turi ir naudojamo oksidinio katalizatoriaus dalelių dydis. Nors oksidinių katalizatorių veikimo sąlygos yra pakankamai ištirtos, nemažai trūkumų neleidžia jų efektyviai panaudoti. Jie gali būti naudojami dviejų pakopų amoniako oksidavimo sistemose kartu su platinos katalizatoriais. Pirmoje pakopoje amoniakas oksiduojamas platinos katalizatoriumi kuris leidžia atlikti oksidavimą didesnėje temperatūroje ir didesniu greičiu. Tokiu būdu tokiai pačiai NO išeigai gauti reikia 40 % mažiau Pt , o ir jos nuostoliai sumažėja 15 – 30 %.

NO oksidavimas

NO oksidavimas yra sudėtingas procesas susidarant NO_2, N_2O_3 ir N_2O_4. Kadangi sraute yra vandens garu kartu susidaro nitratinė ir nitritinė rūgštys.

$2NO + O_2 \leftrightarrow NO_2$;

$NO + NO_2 \leftrightarrow N_2O_3$;

$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$;

$N_2O_4 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2$;

$N_2O_3 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_2$.

NO oksidavimo į NO_2 reakcijos pusiausvyra persistumia į dešinę sumažinus temperatūrą ir kai $t < 150$ °C nitrozinėse dujose randama tik NO_2 tuo tarpu jei $t > 600$ °C randama tik NO.

Padidinus slėgį reakcijos pusiausvira taip pat persistumia į dešinę NO_2 susidarymo kryptimi. Vienas iš didesnių NO oksidavimo ypatumų, kad jos greitis mažėja didėjant temperatūrai (dėl pusiausviros konstantos įtakos).

Apskritai NO oksidavimas yra limituojanti HNO_3 gamybos stadija kadangi būdama trečio laipsnio reakcija labai priklauso nuo reaguojančių medžiagų koncentracijos. Sumažinus NO ir NO_2 dalinius slėgius net ir nedaug, reakcijos greitis smarkiai sumažėja. Norint padidinti oksidavimo greitį reikia didinti sistemos slėgį, sumažinti temperatūrą ir didinti O_2 koncentraciją reaguojančiame mišinyje.

Dar vienas oksidavimo greičio didinimo būdų yra katalizatoriaus naudojimas: tai dažniausiai porėtos medžiagos (silikagelis ar aktyvintosios anglys). Tačiau didelis šių katalizatorių trūkumas yra jų hidrofiliškumas ir mažas selektyvumas reaguojantiems komponentams. Taip pat gali būti panaudoti paladžio/rutenio arba gryno paladžio katalizatoriai.

Didžiausia NO dalis yra suoksiduojama dujinėje fazėje tačiau didelio slėgio gamybose NO oksidavimas vyksta ir skystoje fazėje (nepaisant mažo NO ir O_2 tirpumo vandenyje) kurį pagreitina susidariusi azoto rūgštis.

Azoto oksidų absorbcija

Po oksidavimo nitrozinės dujos yra tiekiamos absorbcijai kur NO_2 ir N_2O_4 reaguoja su vandeniu susidarant nitratinei ir nitritinei rūgštims:

$2NO_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2$;

$N_2O_4 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2$.

Dujose taip pat būna ir iki 2 % N_2O_3 kuris taip pat reaguoja:

$3N_2O_3 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_2$.

Atrodytu kad nitritinės rūgšties susidaro daugiau nei nitratinės, bet pirmoji yra nestabili ir skyla:

$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$.

Skilimą pagreitina temperatūra ir azoto rūgštis, todėl koncentruotose tirpaluose:

$2HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O$.

Esant praskiestiems tirpalams ir susumavus visas lygtis azoto rūgštis susidaro:

$3NO_2 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_3 + NO$;

$1{,}5N_2O_4 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_3 + NO$.

Galima sakyti kad nitritinė rūgštis nedalyvauja azoto rūgšties susidaryme, bet jai skylant susidaro papildomas NO kuris turi būti vėl oksiduojamas ir turi sureaguoti su vandeniu. Galima padaryti išvadą, kad norint iš vieno molio NO gauti vieną molį HNO_3 reikia iš viso suoksiduoti 1,5 molio NO.

Azoto oksidų reakcijos su vandeniu greitis priklauso nuo fizikocheminių ir hidrodinaminių absorbcijos sąlygų. Absorbcijos laipsnis labai priklauso nuo azoto oksidu koncentracijų ir jam sumažėjus taip pat smarkiai sumažėja.

1.6 Azoto rūgšties liekamųjų dujų valymas

Patekę į atmosferą azoto oksidai padaro didelę žalą gyvajai gamtai, todėl jų valymas yra ypatingai svarbus azoto rūgštį gaminant atmosferinėmis sąlygomis. Mišriose arba aukšto slėgio sistemose yra pasiekiamas didelis azoto oksidų absorbcijos vandeniu laipsnis ir dujinių šlakų kiekiai kartais gali atitikti aplinkosauginius reikalavimus. Priešingu atvėju yra žinoma įvairių azoto oksidų šalinimo būdų, nors dėl ekonominių priežasčių ne visi yra taikomi.

Kaip minėta absorbcijos intensyvumas didžia dalimi priklauso nuo slėgio ir temperatūros, kuri yra labai svarbi nes nulemia limituojančią azoto oksidų oksidavimo reakciją. Dėl to galima padidinti azoto oksidų absorbcijos turį arba sumažinti temperatūrą. Tai gali būti įvykdoma ivairiais konstrukciniais sprendimais.

Išmetamosios dujos gali būti plaunamos įvairiausiais reagentais: magnio karbonatu, magnio hidroksidu, amonio hidroksidu, kalkių pienu, amoniaku, peroksidu ir karbamidu. Pagrindiniai procesų trūkumai yra susije su išvardintu reagentų kaina, reikalingu kiekiu, regeneravimo galimybėmis ir poveikiu gamtai.

Azoto oksidų adsorbcija molekuliniais sietais yra žinoma jau labai senai, bet pramoniniu būdu nėra naudojama. Tai susije su dideliais valymo aparatų kaštais.

Azoto oksidai veikiami šarminiais tirpalais sudaro nitratus ir nitritus. Svarbus skirtumas (lyginant su azoto rūgšties gamyba) yra tai kad absorbcijos metu neišsiskiria NO, o pati absorbcija vyksta greičiau su vandeniu. Tačiau būtina parinkti sąlygas kad būtu aukštas NO suoksidavimo laipsnis nes nevyks absorbcija. Šarminėje absorbcijoje gautas nitratų ir nitritų mišinys yra perdirbamas – nitritai paverčiami nitratais. Virsmas nėra greitas, todėl mišinys yra šildomas iki 100 °C. Gauti nitratų tirpalai yra praskiesti, todėl juos reikia išgarinti ir sukoncentruoti.

■ Neselektyvi katalizinė redukcija.

Redukuojančiomis medžiagomis gali būti panaudojami H_2, H_2 ir N_2 mišinys, gamtinės ir naftos dujos, mazuto garai ir kita. Nepaisant to, pramonėje buvo pritaikytos tik gamtinės dujos. Azoto oksidų redukcijai yra panaudojami užneštiniai platinos, paladžio, rodžio, rutenio, nikelio, vario, chromo ir geležies, o taip pat lydinių – nikelio su chromu, vario su chromu, cinko su chromu katalizatoriai. Tokių katalizatorių nešikliais yra naudojami: aliuminio, cinko, silicio oksidai, keramika ir kitos gamtinės medžiagos. Naudojant tokius katalizatorius yra užtikrinamas 10 % gamtinių dujų perteklius ir likusių nitrozinių dujų kiekis neviršija 0,002 – 0,008 %. Greta katalizatoriaus gali būti naudojamas papildomas sluoksnis sudarytas vien tik iš nešiklio. Normaliai veikiančio katalizatoriaus darbo laikas yra 3 – 5 metai. Vykdant redukciją pirma stadija yra CH_4 konversija:

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$;

$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$.

Reakcijos yra egzoterminės ir sureagavus 1 % O_2 temperatūra padidėja 160 °C. Todėl palaikant reakcijos pradžios temperatūrą 450 – 550 °C O_2 koncentracija palaikoma apie 3,2 %. O redukcija vyksta palaipsniui.

$H_2 + NO_2 \rightarrow H_2O + NO$;

$H_2 + 2NO \rightarrow H_2O + N_2$;

$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$;

$CO + 2NO \rightarrow CO_2 + N_2$;

Suminės lygtys:

$CH_4 + 4\ NO_2 \rightarrow CO + 4NO + 2H_2O$;

$CH_4 + 4\ NO \rightarrow CO_2 + N_2 + 2H_2O$;

Optimalus metano oro santykis yra 0,55 – 0,56 , esant perdideliam O2 kiekiui nustoja vykus NO redukcija anglies monoksid.

■ Selektyvi katalizinė redukcija.

Vengiant naudoti gamtines dujas ir siekiant sumažinti redukcijos temperatūrą, kaip reduktorių galima naudoti amoniaką. Amoniakas esant tam tikrom sąlygom selektyviai reaguoja su nitrozinėmis dujomis:

$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$;

$4NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$;

Priklausomai nuo naudojamo katalizatoriaus gali vykti ir šalutinės reakcijos:

$2NH_3 + 8NO \rightarrow 5N_2O + 3H_2O$;

$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O$;

$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$.

Selektyvi NH_3 redukcija vyksta 200 – 350 °C temperatūroje ir ją pagreitina sraute esantis O_2. Yra žinoma nemažai selektyvios redukcijos katalizatorių kurie pagal aktyvumą gali būti išdėstyti į eilę: $Pt > MgO > V_2O_5 > Fe_2O_3 > Cr_2O_3 > Co_2O_3 > MoO_3 > NiO$.

Pagrindinis šio katalizinio metodo trūkumas tas, kad sunku dozuoti nedidelius amoniako kiekius redukcijai, o taip pat juos paskirstyti sraute. Dar vienas neigiamas aspektas – gali susidaryti amonio nitritai ir nitratai, o kad to išvengti išmetamų dujų temperatūra yra palaikoma 180 – 200 °C.

2. Projektinė dalis

2.1 Azoto rūgšties gamybos technologinės schemos aprašymas

Azoto rūgštis gaunama deginant amoniaką, procese dalyvaujant deguoniui. Žaliavos, naudojamos gamybai, yra amoniakas, iš atmosferinio oro gaunamas deguonis bei vanduo, atitinkantis tam tikrus cheminius reikalavimus. Procesas vyksta trimis pagrindiniais etapais:

1 etapas. Amoniakas deginamas slėginiame reaktoriuje, dalyvaujant orui, kad susiformuotų azoto oksidai. Vyksta ši pagrindinė reakcija:

$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$;

$\Delta H^0_R = -226{,}33$ kJ/mol NH_3;

Pagrindinės šalutinės reakcijos, ribojančios konversijos virsmo koeficientą, yra

$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$;

$\Delta H^0_R = -314{,}08$ kJ/mol NH_3;

$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$;

$\Delta H^0_R = -452{,}02$ kJ/mol NH_3;

$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$.

Visų išvardintų reakcijų metu išsiskiria didelis šilumos kiekis, kuris regeneruojamas garų gamybai.

2 etapas. Po šilumos regeneracijos nukritus mišinio temperatūrai, nitrozinės dujos NO oksiduojamos į NO_2, o paskui į N_2O_4 pagal šias reakcijas:

$2NO + O_2 \rightarrow NO_2$;

$\Delta H^0_R = -57{,}02$ kJ/mol NO;

$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$;

$\Delta H^0_R = -28{,}62$ kJ/mol NO_2;

Šios dvi reakcijos taip pat yra egzoterminės, o jų šiluma bus panaudota procese tolesnei energijos regeneracijai. Pateiktų reakcijų greitis nedidelis, jis didėja mažėjant temperatūrai ir kylant slėgiui. Turint omenyje minėtų reakcijų eigą, nitrozinių dujų temperatūra pakils visame vamzdynų tinkle.

3 etapas. Azoto dioksidas N_2O_4 pavidalu absorbuojasi vandenyje taip susidaro azoto rūgštis. Pagrindinė reakcija yra ši:

$3/2\ N_2O_4 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$;

$\Delta H^0_R = -23{,}22$ kJ/mol NO_2;

Atsižvelgiant į termodinamines savybes, procesas vyksta slėgio sąlygomis.

Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos technologinis procesas naudojant „Grande Paroisse“ agregatą susideda iš šių dalių:

♦ Turboagregatas;

♦ Amoniako ir oro mišinio paruošimas;

♦ Nitrozinių dujų šilumos regeneracija;

♦ Silpnos rūgšties kondensacija ir nitrozinių dujų oksidacija;

♦ Nitrozinių dujų kompresija ir šilumos regeneracija ;

♦ Nitrozinių dujų absorbcija ir rūgšties gamyba;

♦ Azoto rūgšties balinimas;

♦ Garai ir kondensatas;

♦ Apytakinio ciklo vanduo;

♦ Azoto rūgšties tiekimas ir sandėliavimas;

Turboagregatas

Turboagregatą sudaro:

1.*Oro kompresorius (1),* tiekiantis 250 kPa technologinį orą iš atmosferos oro.

2.Nitrozinių dujų kompresorius (2) suspaudžiantis nitrozines dujas nuo 200 kPa iki 800 kPa

3.Liekamųjų dujų turbina (3), regeneruoja karštų dujų energiją prieš išmetant jas į atmosferą.

4.Garo turbina (4), tiekianti energiją turboagregatui, tam panaudojant proceso metu pagamintus garus.

Amoniako ir oro mišinio paruošimas

Atmosferinis oras praeina per oro filtrą (26), dirbantį trejomis stadijomis:

Pirminis filtras;

Didelio švarumo filtras;

Labai didelio švarumo filtras.

Taip iš oro pašalinami 99,9 % procentai mažesnių nei 0,3 mm nešvarumų, todėl iki minimumo sumažinama dulkių apnašų susidarymo ant kompresoriaus menčių rizika.

Nuo dulkių išvalytas oras, patekęs į oro kompresorių (1), suspaudžiamas iki 250 kPa, dėl to oras įkaista iki 180 ^{o}C. Oras šaldytuve (14) atšaldomas iki 160 ^{o}C.

Visas oro srautas (171 000 Nm^3/h) dalijamas į pirminio (80 %) ir antrinio (20 %) oro srautus.

Pirminis oro srautas tiekiamas į amoniako-oro maišytuvą (35), kur paduodamas dujinis amoniakas. Amoniako - oro mišinys toliau keliauja į amoniako-oro mišinio filtrą (27).

Antrinis oro srautas antrinio oro aušintuve (15) ataušinamas aušinančiu vandeniu iki 120 ^{o}C ir naudojamas pagamintos rūgšties balinimui prapūtimo kolonoje (8).

Amoniako išgarinimo įrengimą sudaro amoniako išgarintuvas (11), amoniako prapūtimų išgarintuvas (12) ir amoniako prapūtimų bakas (13). Šis išgarinimo įrenginys tiekia dujinį amoniaką, reikalingą amoniako oksidacijai į NO_x kontaktiniame aparate (5 A/B/C/D) ir tiekti dujinį amoniaką į dujinio amoniako tinklą. Taip pat numatyta naudoti dujinį amoniaką, tiekiamą tiesiogiai iš dujinio amoniako tinklo.

Didžioji skysto amoniako dalis praeina pro lygio valdymo vožtuvą, kurio pagalba palaikomas pastovus amoniako lygis (40 %) amoniako išgarintuve (11), tuo tarpu likusi dalis panaudojama DeNOx (liekamųjų dujų selektyvaus valymo) sistemoje.

Aušinančio vandens cirkuliacija vamzdžiuose tiekia amoniako išgarinimui (11) reikalingą šilumą. Išgarintas kiekis priklauso nuo slėgio išgarintuvo tarpvamzdinėje erdvėje: kuo aukštesnis slėgis, tuo aukštesnė verdančio amoniako temperatūra, ir tuo mažesnis aušinančio vandens amoniakui perduodamas šilumos kiekis. Slėgis kyla tol, kol perduodamos šilumos kiekis atitinka reikalingą išgarinto amoniako srauto reikšmę.

Amoniako išgarintuve (11) yra labai efektyvus rinktuvas, sugaunantis amoniako lašus, galinčius sutrikdyti platinos tinklelių darbą NO_x konverteriuose (5 A/B/C/D).

Kadangi skystame amoniake yra apie 0,1 % vandens ir 2 ppm tepalo, amoniako išgarintuvas (11) yra pastoviai drenuojamas į amoniako prapūtimų išgarintuvą (12), siekiant išgarinimo metu išvengti vandens ir tepalo sankaupų skystame amoniake. Amoniako prapūtimų išgarintuvas (12) dirba tokiu pat slėgiu, kaip ir pagrindinis amoniako išgarintuvas (11), jis kaitinamas garais ir leidžia išgarinti amoniaką ir didžiąją kartu su pagrindiniu išgarinto amoniako srautu patekusio, vandens dalį.

Likęs vandens ir tepalo mišinys, dar tebeturintis šiek tiek amoniako priemaišų, išleidžiamas per apatinį (12) atvamzdį ir išplečiamas iki atmosferos slėgio amoniako prapūtimų bake (13), iš išorės kaitinamame garais. Išplėtimas leidžia išgarinti likusį amoniaką su vandens priemaišomis.

Perkaitintas amoniakas amoniako-oro maišytuve (35) sumaišomas su pirminiu oro srautu. Mišinys paduodamas į amoniako-oro mišinio filtrą (27), kur pašalinama 99,9 % didesnių nei 0,3 mikrono dulkių ir rūdžių dalelių, taip apsaugant platinos tinklelius.

Nitrozinių dujų šilumos regeneracija

Amoniako oksidacijos reakcijos metu atiduodama šiluma kartu su oro-amoniako mišinio savitąja šiluma po katalizatorių tinklelių pakyla iki 850 ^oC temperatūros. Azoto rūgšties agregato našumas priklauso nuo tinkamos šios šilumos regeneracijos.

Po platinos tinkleliais esančios žemo slėgio nitrozinės dujos, praeina per šiuos šilumokaičius ir koloną:

Garo perkaitą (16 A/B/C/D);

Katilus utilizatorius (17 A/B);

Liekamųjų dujų šildytuvą (18);

Ekonomaizerį (19);

Žemo slėgio NOx kondensatorių (20);

Oksidacijos koloną (6).

Žemo slėgio nitrozinės dujos iš pradžių ataušinamos garo perkaitoje (16 A/B/C/D) iki 771 ^{o}C. Praeidami pro gyvatukus, garo separatoriuje pagaminti garai prieš tiekiant juos į turboagregato garų turbiną, (4) perkaitinami garo perkaitoje (16 A/B/C/D) iki 400 ^{o}C.

Išėjusios iš garo perkaitų (16 A/B/C/D), žemo slėgio nitrozinės dujos praeina katilus utilizatorius (17 A/B), kur dujos atiduoda savo šilumą katilo vandeniui. Dujų temperatūra ties katilo išėjimu siekia iki 320 ^{o}C.

Yra numatyta, kad dujos 250 – 320 ^{o}C, iš (17A/B) išeina taip, kad liktų pakankamai šilumos pakaitinti liekamosioms dujoms likutinių dujų šildytuve (18).

Iš (18) išėjusios žemo slėgio nitrozinės dujos, kurių temperatūra siekia 222 ^{o}C, patenka į ekonomaizerį (19), kur jos pakaitina katilą maitinantį vandenį iki 194 ^{o}C. Iš ekonomaizerio išėjusių dujų temperatūra siekia 133 ^{o}C.

Silpnos rūgšties kondensacija ir nitrozinių dujų oksidacija

Išėjusios iš ekonomaizerio, žemo slėgio nitrozinės dujos siunčiamos į žemo slėgio nitrozinių dujų šaldytuvą kondensatorių (20), nedidelė dalis nitrozinių dujų kondensuojasi ir formuoja silpną rūgštį.

Nitrozinės dujos patenka į viršutinę kondensatoriaus dalį. Po to dujos juda žemyn per aparatą, praeidamos vamzdine ertme. Aušinantis vanduo ataušina dujas tam, kad kondensuotųsi amoniako oksidacijos metu pasigaminęs vanduo. Reakcijos vanduo kondensuojamas ir sumaišomas su tam tikru kiekiu nitrozinių dujų ir taip susiformuoja silpna rūgštis. Rūgštis surenkama į kondensatoriaus separacijos indą, esantį po vamzdžiais.

Priklausomai nuo koncentracijos, rūgštis tiekiama į absorbcijos kolonos (7) lėkštes.

Silpnos rūgšties temperatūra taip pat yra svarbus veiksnys: labai padidėjusi rūgšties temperatūra gali būti ženklas, kad amoniakas kontaktiniuose aparatuose (5 A/B/C/D) nepilnai sureagavo, dėl ko kondensatoriuje (20) gali susidaryti amonio nitratas. Šis reiškinys yra pavojingas, todėl procesas turi būti sustabdytas problemos pašalinimui.

Išėjusios iš kondensatoriaus (20), nitrozinės dujos patenka į oksidacijos koloną (6), tam kad ataušinti dujas, ir palengvinti nitrozinių dujų oksidaciją:

Antrinis oro srautas, turintis nitrozinių dujų pėdsakų, ateinantis iš prapūtimo kolonos (8) susimaišo su žemo slėgio nitrozinėmis dujomis oksidinimo kolonos (6) apačioje.

Šių dviejų srautų mišinys teka aukštyn per skėtinio tipo lėkštes, kur nitrozinių dujų oksidacijos šiluma perduodama tiesioginio kontakto metu su plaunančia rūgštimi, kuri paduodama iš kolonos viršaus ir srūva žemyn. Kartu atkeliavusius lašus iš dujų pašalina tinklelio pavidalo rūko šalinimo įrenginys, esantis oksidinimo kolonos (6) viršuje. Nitrozinės dujos iš oksidinimo kolonos (6) išeina būdamos 35 ^{o}C temperatūros.

Plaunančios rūgšties regeneruotą šilumą iš kolonos pašalina išoriniai šilumokaičiai (21 A/B/C/D). Plaunančios rūgšties cirkuliaciją užtikrina siurbliai (31 A/B), kurie tiekia rūgštį atgal į kolonos viršų.

Aušinant nitrozines dujas, kondensuojasi silpna rūgštis, naudojama cirkuliacijai. Rūgšties perteklius nuteka į prapūtimo koloną (8). Paleidimo metu ant rūgšties vamzdžio, jungiančio absorbcinę koloną (7) ir prapūtimo koloną (8), linijoje atidaroma uždaromoji armatūra ir oksidacijos kolonos (6) dugnas užpildomas rūgštimi.

Nitrozinių dujų kompresija ir šilumos regeneracija

Žemo slėgio nitrozinės dujos iš oksidinimo kolonos (6) siunčiamos į separatorių (28) prieš nitrozinių dujų kompresorių, kuris skirtas lašų iš dujų pašalinimui prieš jas suslegiant.

Skysčio pašalinimo separatorius (28) sujungtas su agregato prapūtimo ventiliatoriumi, kuris jungiamas kiekvienąkart sustabdžius agregatą, kad pro žvakę pašalintų visas agregate susikaupusias nitrozines dujas.

*NO kompresorius (*2 *)*

Dujos paduodamos į ND kompresorių (2) ir suslegiamos iki 800 kPa slėgio. Nitrozinių dujų temperatūros padidėjimą dėl kompresijos riboja azoto tetraoksido N_2O_4 skilimas į N_2O (endoterminė reakcija). Iš nitrozinių dujų kompresoriaus išeinančių dujų temperatūra 158 ^{o}C.

Išėjusios iš ND kompresoriaus, aukšto slėgio nitrozinės dujos nukreipiamos į ND šaldytuvą (22), kur jos atiduoda savo šilumą aukšto slėgio liekamosioms dujoms, ateinančioms iš absorberio (7) viršaus. Aukšto slėgio dujos, jas ataušinus iki 74 ^{o}C, siunčiamos į absorbcijos koloną (7).

Drenažinis skystis iš kompresoriaus surenkamas separatoriaus talpoje po ND kompresoriaus (2) praplovimo, esančioje atmosferos slėgio sąlygomis. Talpa sujungta su žvake, per kurią pašalinamos visos nitrozinės dujos. Garų sugaudymo įrenginio pagalba skystis nukreipiamas į drenažinį baką.

Nitrozinių dujų absorbcija ir rūgšties gamyba

Absorbcijos kolonoje yra 28 lėkštės.

Nitrozinės dujos kyla iš kolonos apačios į viršų. Ant kiekvienos lėkštės absorbavus didžiąją dalį N_2O_4, gaminasi rūgštis ir atsiranda naujas kiekis NO.

Dujų tarpas tarp lėkščių naudojamas kaip terpė oksidacijai vykti, kad būtų užtikrinta pakankamai laiko iš NO pasigaminti NO_2 ir N_2O_4, kurios bus absorbuotos ant sekančios aukštesnės lėkštės.

Absorberio viršuje tiekiamas bazinis kondensatas (arba nesant jo, dalinai bedruskis vanduo) srūva žemyn per kiekvieną lėkštę, kur absorbuoja NO_2 ir N_2O_4, ir taip formuojasi azoto rūgštis.

Oksidacijos ir rūgšties formavimosi metu atiduota šiluma pašalinama per gyvatukus, įrengtus skystyje virš lėkščių ir aušinamus aušinančiu vandeniu.

Iš ND šaldytuvo (22) ateinančios aukšto slėgio NO_x praeina per skysčio atskyrimo įrenginį, kuris užtikrina, kad iš absorberio (7) į (22) sustabdžius agregatą, negrįš nė kiek skysčio. Aukšto slėgio nitrozinės dujos tuomet patenka į absorberio (7) apačią po apatine lėkšte ir kyla aukštyn per 28 tinklines lėkštes į absorberio viršų ir rūko pašalinimo įrenginį. Absorberį paliekančiose liekamose dujose yra apie 1000 ppm NO_x, jos siunčiamos į šilumokaičio (22) vamzdinę dalį. Kolonoje dujos ataušinamos nuo 74 ^oC iki 28 ^oC. Slėgio nuostoliai 28 lėkštėse yra apie 70 kPa.

Dalinai valytas (nevalytas) bazinis kondensatas tiekiamas iš KAN cecho. Kondensatas parūgštinamas įėjime į talpą (30), o po parūgštinimo naudojamas absorbcinės kolonos laistymui ir siurblių (34 A/B) pagalba tiekiama į absorbcinės kolonos (7) aukščiausią lėkštę.

Be technologinio vandens, tiekiamo į absorberio viršutinę dalį, į lėkštes Nr. 1, siurbliais (32 A/B), esančias apatinėje kolonos dalyje, paduodama silpna rūgštis, atkeliaujanti iš ND kondensatoriaus (20). Pagaminta rūgštis kaupiama absorberio (7) apatinėje dalyje.

Periodiškai turi būti atliekamas azoto rūgšties drenavimas nuo kai kurių lėkščių, padedantis išlaikyti žemą chlorido koncentraciją rūgštyje. Šios nuotekos siunčiamos į rūgšties avarinę talpą (29).

Dalinai bedruskis vanduo arba bazinis kondensatas purškiamas paleidimo metu, kad užpildytų viršutines lėkštes. Paskui srautas sumažinamas, kad vandens kiekis būtų minimalus, kol gaunamas reikalingos kokybės ir stabilus produktas.

Azoto rūgšties balinimas:

Absorberyje (7) pagamintoje rūgštyje yra didelis kiekis ištirpusių nitrozinių dujų, kurios nudažo rūgštį. Rūgšties išgarinimas karšto oro srautu (vadinamuoju antriniu oru) pašalina šias ištirpusias nitrozines dujas.

Prapūtimo kolonoje (8) antrinio oro srautas srūva aukštyn per sieto pavidalo lėkštes ir išgarina nitrozines dujas, ištirpusias iš viršaus srūvančioje rūgštyje nitrito pavidalu.

Pagaminta rūgštis iš prapūtimo kolonos apačios siunčiama į azoto rūgšties saugyklą už agregato ribų.

Azoto rūgštis, kontroliuojant lygį kontrolės prietaisu, išsiurbta iš absorbcijos kolonos (7) apačios, iš pradžių ataušinama šaldytuve (23), paskui nukreipiama į prapūtimo kolonos (8) viršutinę dalį.

Antrinio oro srautas iš pradžių praeina pro 3500 mm aukščio apsauginį skydą, kuris užtikrina, kad sustojus agregatui iš prapūtimo kolonos (8) į suspausto oro sistemą atgal nesubėgs skystis.

Oras tiekiamas į prapūtimo kolonos (8) apatinę dalį ir kyla aukštyn per 5 sieto pavidalo lėkštes, išgarindamas nitrozines dujas iš azoto rūgšties, kaip paaiškinta praeitame skyriuje.

Antrinis oras, susimaišęs su nedideliu kiekiu nitrozinių dujų išeina iš prapūtimo kolonos per jos viršų ir patenka tiesiai į apatinę oksidinimo kolonos (6) dalį, kur susimaišo su žemo slėgio NO_x dujomis, ateinančiomis iš kondensatoriaus (20).

Garai ir kondensatas

Katilo vandens siurbliai užtikrina katilo vandens cirkuliaciją nuo garų separatoriaus į katilus (17 A/B). Dalis katilo vandens taipogi siunčiama katilų (17 A/B) ir kontaktinių aparatų (5 A/B/C/D) palydovų maitinimui.

Garai gaminami katile (17 A/B). Garai išsiskiria katilo vandens cirkuliacijos metu garų separatoriuje. Iš garų separatoriaus garai išeina būdami 1,9-2,1 MPa.

Didžioji šių pagamintų garų dalis, po perkaitinimo, sunaudojama garų turbinos (4) maitinimui.

Perkaitintų garų temperatūra turi būti 395 – 405 ^oC.

Likusi garų dalis panaudojama šiems tikslams:

- katilą maitinančio vandens deaeratoriui
- amoniako išgarintojo DeNOx'ui (24) ir amoniako šildytuve (36) bei (25) pašildymui
- amoniako prapūtimų išgarintojo (12) kaitinimui
- amoniako prapūtimų indo (13) kaitinimui
- bet kokiam kitam kaitinimui agregato viduje

Apytakinio ciklo vanduo

Apytakinio ciklo vanduo, tiekiamas iš II apytakinio ciklo naudojamas šių įrengimų aušinimui:

amoniako išgarintuvui (11), $\geq 1000\ m^3/h$.

absorbcinės kolonos (4) aušinimo gyvatukams, ≥ 1400 m^3/h .

antrinio oro aušintuvui (15), ≥ 50 m^3/h .

ND šaldytuvui kondensatoriui (20), ≥ 1700 m^3/h .

oksidacijos kolonos azoto rūgšties šaldytuvams (21 A/B/C/D), ≥ 600 m^3/h .

produkcinės azoto rūgšties šaldytuvui (23), ≥ 200 m^3/h .

garų turbinos kondensatoriui, ≥ 2700 m^3/h .

turboagregato sistemos tepalo šaldytuvams ,≥ 100 m^3/h .

Azoto rūgšties tiekimas ir sandėliavimas

Ištekėjusi iš balinimo kolonos (8) azoto rūgštis kolektoriumi nukreipiama į azoto rūgšties talpyklas. Bendras talpyklų tūris 600 m^3 (dvi po 300 m^3).

Talpyklos viršuje yra sujungtos persipylimo vamzdžiais, leidžiančiais rūgščiai tekėti iš vienos talpyklos į kitą, (rūgšties perpylimo vienoje iš jų atveju). Talpyklos yra sujungtos su buferinės talpos (29) žvake (buferinės talpos (29) žvakė panaudojama kaip alsuoklis, kad saugyklose nesusidarytu vakuumas).

Azoto oksidai iš talpyklų nusiurbiami technologinio oro ežektoriumi ir per kaminą išmetami į atmosferą.

2.2 Pagrindinių įrengimų charakteristikos

Lentelė 1. Pagrindinių technologinių įrengimų charakteristikos

Pozicija pagal techno-loginę schemą	Įrenginio pavadinimas	Kiekis	Medžiaga, apsauga nuo korozijos	Techninė charakteristika
1	Oro kompresorius	1	Anglinis plienas Dažymas	Įėjime: temperatūra – 30 ^{o}C, slėgis – 0,1 MPa (abs); Išėjime: temperatūra – 180 ^{o}C, slėgis – 0,35 MPa (abs); N = 4200 aps/min. P = 9180 kW, Q = (153 821-230 730) kg/h Tipas AG10L19+1; Korpusų sk.1
2	NOx kompresorius	1	plienas 304L Dažymas	Įėjime: temperatūra – 42 ^{o}C, slėgis – 0,31 MPa (abs); Išėjime: temperatūra – 183 ^{o}C, slėgis – 0,9 MPa (abs); N = 4200 aps/min. P = 7905 kW, Q = (142 224-213 336) kg/h Tipas Gn11/4; Korpusų sk.1
3	Liekamųjų dujų turbina	1	plienas 304L Dažymas	Įėjime: temperatūra – 226 ^{o}C, slėgis – 0,805 MPa (abs); Išėjime: temperatūra – 22 ^{o}C, slėgis –0,108 MPa (abs); N = 4200 aps/min. P = 7800 kW, Q = (122 795-184 192) kg/h Tipas GTRn 09/00
4	Garo turbina	1		Įėjime: temperatūra – 400 ^{o}C, slėgis –1,8 MPa (abs); Išėjime: slėgis –(0,0075) MPa (abs); N = 4200 aps/min. P = 9425 kW, Q = 4200 kg/h Tipas TR10/180
5 A; B; C; D	Kontaktinis aparatas	4	ASTM plienas 304L	terpė- amoniako-oro mišinys. Įėjime: temperatūra – 153 ^{o}C, slėgis –0,334 MPa (abs); Išėjime: temperatūra – 850 ^{o}C, slėgis –0,334 MPa (abs); Aukštis- 6398 mm; diametras-3974 mm; svoris-11250 kg;
6	Oksidinimo kolona	1	ASTM plienas 304L	Aukštis- 17500 mm; diametras-5000 mm;
7	Absorbcinė kolona	1	ASTM plienas 304L	Aukštis- 29700 mm; diametras-6000 mm; svoris-1400000 kg; 28 perforuotos lėkštės, perforacija Ø3 mm

8	Prapūtimo kolona	1	ASTM plienas 304L	Aukštis- 15700 mm; diametras-5000 mm; ; 5 perforuotos lėkštės, perforacija Ø3 mm
9	Selektyvaus valymo (DeNOx) reaktorius	1	ASTM plienas 304L	Q = 139 070 nm3/h temperatūra- įėjime: 218 ^oC; išėjime: 226 ^oC; Slėgis – 0,808 MPa (abs); Aukštis- 4550 mm; diametras-2870 mm; svoris-9500 mm;
10	Amoniako įpurškimo įrenginys	1	ASTM plienas 304L	Q = 71,04 nm^3/h temperatūra- 150 ^oC; Slėgis – 0,9 MPa (abs); Aukštis- 515 mm; diametras-60,3 mm;
11	Amoniako išgarintuvas	1	plienas St.35 Dažymas	Ilgis- 7150 mm; diametras-2500 mm; svoris-19300 kg; Vamzdelių skaičius 1400. Vamzdelių skersmuo 21x5. Tarpvamzdinė dalis- terpė: NH_3; t = 5-8 ^oC; P = 0,48 MPa (abs); Q = 11755 kg/h; V = 18 m^3 Vamzdelinė dalis- terpė: šaldantis vanduo; t = 25/21,4 ^oC; P = 0,55 MPa (abs); Q = 1000000 kg/h; šilumokaita- 4133 kW.

12	Amoniako prapūtimų išgarintuvas	1	ASTM A285GrC Dažymas	Aukštis- 1198 mm; diametras-600 mm;
				Vijų skaičius 26.
				Vamzdelių skersmuo18,84/26,67.
				Tarpvamzdinė dalis- terpė: NH3+H2O;
				t = 80/15 ^oC; P = 0,5 MPa (abs);
				Q = 200 kg/h; V = 0,25 m^3
				Vamzdelinė dalis- terpė: garas;
				t = 214/214 ^oC; P = 2,1 MPa (abs);
				Q = 105 kg/h;
				šilumokaita- 68 kW.

13	Amoniako prapūtimų bakas	1	plienas St.35 Dažymas	Aukštis- 1500 mm; diametras-400 mm; Išorėje gyvatukas

14	Oro šaldytuvas	1	ASTM A285GrC Dažymas	Ilgis- 3353 mm; diametras-1700 mm;
				svoris-6200 mm; Vamzdelių skaičius 209.
				Vamzdelių skersmuo 89x3,2 mm.
				Tarpvamzdinė dalis- terpė: kondensatas;
				t = 40/59 ^oC; Q = 46310 kg/h;
				Vamzdelinė dalis- terpė: oras;
				t = 180/160 ^oC; P= 0,35 MPa (abs);
				Q = 219743 kg/h;
				šilumokaita- 4133 kW.plotas 90 m^2

15	Antrinio oro aušintuvas	1	X8CrNiTi1 8.10 Dažymas	Ilgis- 2982 mm; diametras-1024 mm; svoris-7696 mm; Vamzdelių skaičius 163. Vamzdelių skersmuo 57x2,5 mm. Tarpvamzdinė dalis- terpė: šaldantis vanduo; t = 25/35 ^oC; P = 0,5 MPa (abs); Q = 52000 kg/h;

				Vamzdelinė dalis- terpė: oras; t = 161/120 ^{o}C; P = 0,346 MPa (abs); Q = 45267 kg/h; šilumokaita- 605 kW.plotas 84 m^2
16 A; B; C; D	Garo perkaita	4	X23Ni8	Vamzdeliai 25x3,2 mm; (6x80x480) Išorinis Ø 3600 mm. Dujų dalis- terpė: t = 850/771 ^{o}C; P = 0,331 MPa (abs); Q = 38731 nm^3/h; Garo dalis-; t = 214/410 ^{o}C; P = 2,1 MPa (abs); Q = 11,58 t/h;

17
A; B
	Katilas utilizatorius	2	ASTM A285GrA	Ilgis- 9495 mm; diametras-2100 mm;
				Vamzdelių skaičius 688.
				Vamzdelių skersmuo 25x2 mm.
				Tarpvamzdinė dalis- terpė: nitrozinės dujos;
				t = 771/260 ^{o}C; P = 0,328 MPa (abs);
				Q = 154926 kg/h;
				Vamzdelinė dalis- terpė: katilo vanduo;
				t = 214 ^{o}C; P = 2,1 MPa (abs);
				Q = 500000 kg/h;
				šilumokaita- 31 673 kW. Plotas 844 m^2

18	Liekamųjų dujų pašildytojas	1	08X18H10 T	Diametras – 2800 mm; ilgis – 9420 mm; svoris-34960 kg; Vamzdelių skaičius 4000. Vamzdelių skersmuo 25x2,5 mm. Tarpvamzdinė dalis- terpė: nitrozinės dujos; t = 264 ^{o}C; P=0,33 MPa(abs); Q = 186232 kg/h; Vamzdelinė dalis- terpė: Liekamosios dujos; t = 213 ^{o}C; P = 0,814 MPa (abs) Q = 1750376 kg/h. Šilumokaita- 3476 W.

19	Ekonomaizeris	1	ASTM A285GrC	Ilgis- 6616 mm; diametras-2000 mm_; svoris-36163 kg;
				Vamzdelių skaičius 3220.
				Vamzdelių skersmuo 25x1,52 mm.
				Tarpvamzdinė dalis- terpė: BFW;
				t=100/194 ^{o}C; P=2,100 MPa (abs);
				Q = 58595 kg/h;
				Vamzdelinė dalis- terpė: nitrozinės dujos;
				t = 240/131 ^{o}C;
				P = 0,325 MPa (abs); Q = 186232 kg/h;
				šilumokaita- 6154 kW.plotas 1492 m^2

20	Nitrozinių dujų šaldytuvas kondensatorius	1	X2CrNiNI18.10	Aukštis- 12490mm; diametras-2200 mm; svoris-55507 kg;
				Vamzdelių skaičius-3073.
				Vamzdelių skersmuo 25x2,5 mm.
				Tarpvamzdinė dalis- šaldantis vanduo;
				t = 25/35 ^{o}C; Q = 1789000 kg/h;
				Vamzdelinė dalis- terpė: nitrozinės dujos;
				t = 144/44 ^{o}C;
				P = 0,306 kPa (abs); Q = 186232 kg/h;
				šilumokaita- 20229 kW.plotas 1760 m^2

21 A; B; C; D	Oksidacijos kolonos azoto rūgšties šaldytuvas	2	Plokštelės 316	Aukštis- 2160 mm; diametras-780 mm; svoris-2364 kg; Tarpvamzdinė dalis- terpė:šaldantis vanduo; t = 25/35 ^{o}C; Vamzdelinė dalis- terpė: azoto rūgštis; t = 68/44 ^{o}C; P = 0,315 MPa(abs); šilumokaita- 5847 kW.plotas 95,2 m^2

22	Nitrozinių dujų šaldytuvas	1	plienas 304 L	Ilgis- 14000 mm; diametras-1700 mm; svoris-41000 kg; Vamzdelių skaičius 2385. Vamzdelių skersmuo 25x1,5.
				Tarpvamzdinė dalis- terpė:nitrozinės dujos;
				t = 162/74 ^{o}C;
				Vamzdelinė dalis- terpė: liekamosios dujos;
				t = 28/147 ^{o}C;
				šilumokaita- 6162 kW.plotas 2620 m^2

23	Produkcinės azoto rūgšties šaldytuvas	1	316 plokštelės	Aukštis- 981 mm; diametras-470 mm; svoris-587 kg; Tarpvamzdinėdalis - terpė: šaldantis vanduo; Vamzdelinė dalis- terpė: azoto rūgštis; šilumokaita- 1102 kW. plotas 24,0 m^2
24	Amoniako išgarintuvas selektyviam valymui	1	O9Г2C-12	Aukštis- 2875 mm; diametras-700 mm; svoris-555 kg; Vamzdelių skaičius-1. Vamzdelių skersmuo 32x2 mm. Tarpvamzdinė dalis-: amoniakas; Vamzdelinė dalis- terpė: garas; šilumokaita- 50 kW. V = 0,6 m^3
25	Amoniako perkaitintojas Denox sistemai	1	St.20	Aukštis- 1352 mm; diametras-48 mm; svoris-83 kg; Vamzdelių skaičius -2. Vamzdelių skersmuo 48x4 ir 89x4. Tarpvamzdinė dalis- garas:; Vamzdelinė dalis- terpė amoniakas:; šilumokaita- 8 kW.
26	Oro filtras	1	Aliuminio rėmas; korpusas cinkuoto plieno lakštų	Aukštis - 4220 mm; plotis -5510 mm; ilgis - 5510 mm; srautas 173400 nm^3/h
27	Oro- amoniako mišinio filtras	1	Z3CN18/10	Aukštis-4000 mm; diametras- 2290 mm srautas 151006 nm^3/h. Terpė – amoniako ir oro mišinys T = 153 ^{o}C; P = 0,334 MPa (abs)
28	Separatorius prieš nitrozinių dujų kompresorių	1	304L	Aukštis- 5790 mm; diametras-2490 mm; terpė – nitrozinės dujos; T = 38 ^{o}C, P = 0,302 MPa (abs); V = 19 m^3

29	Rūgšties avarinė (buferinė) talpa	1	304L	Aukštis- 8000 mm; diametras-6000 mm;
30	Dalinai valyto (nevalyto) kondensato talpa	1	nerūdijantis plienas 12X18H10 T	Terpė: bazinis kondensatas; aukštis 7250 mm.; diametras 3050 mm.; t = 75 ^{o}C; P = atmosferinis; V = 32 m^3
Siurbliai:				
31 A; B	Oksidacinės kolonos cirkuliacinis siurblys	2		Našumas – 400 m^3/h; Slėgis- 0,63 MPa; El. variklis. KMR 280M4; Galingumas- 95 kW; Apsisukimų skaičius-1479 aps/min;
32 A; B	Silpnos rūgšties siurblys	2		Našumas – 26 m^3/h; Slėgis- 1,4 MPa; Markė- JC 65-40-315; Galingumas-37 kW; Apsisukimų skaičius-2950 aps/min;
33	Absorbcinės kolonos drenažo siurblys	1		Našumas – 160 m^3/h; Slėgis- 1,1 MPa; El. variklis. OPIG 2803/2F; Galingumas-75 kW; Apsisukimų skaičius- 2977 aps/min;
34 A; B	Dalinai valyto (nevalyto) kondensato siurbliai	2		Našumas - 20 m^3/h; Slėgis- 1,7 MPa; El. variklis. MP40.2/5; Galingumas-18,5 kW; Apsisukimų skaičius-2930 aps/min;
35	Amoniako oro sumaišytuvas	1	ASTM A240 304L	Aukštis- 3525 mm ; diametras-1010 mm;
36	Amoniako pašildytojas	1	09Г2С-12	Aukštis- 3600 mm; diametras-650 mm; Vamzdelių skaičius 275. Vamzdelių skersmuo21x25 mm. Tarpvamzdinė dalis- terpė:garas; t=214 ^{o}C; Vamzdelinė dalis- terpė: amoniakas; t=100 ^{o}C; šilumokaita- 648 kW.

2.3 Kontaktinio aparato aprašymas

Maždaug 330 kPa abs ir 150 ^{o}C amoniako-oro mišinys tiekiamas į 4 kontaktinius aparatus (5 A/B/C/D). Ant kiekvienos mišinio linijos įrengtos ribojančios diafragmos ir vietiniai diferencinio slėgio matavimo prietaisai, leidžiantys aparatininkui reguliuoti sklendžių padėtį ir užtikrinti identiškus mišinio srautus į 4 kontaktinius aparatus (5 A/B/C/D).

Kontaktinių aparatų (5 A/B/C/D) viršutiniai atvamzdžiai yra su Rašigo žiedais, užtikrinančiais tolygų oro-amoniako mišinio paskirstymą po katalizatorių tinklelius, pagamintus iš platinos–rodžio lydinio.

Platinos tinkleliai veikia kaip amoniako oksidacijos reakcijos katalizatoriai, o rodžio tinkleliai leidžia regeneruoti dėl dujų slėgio apneštą platiną.

Heterogeninėse reakcijose, degant amoniakui su oru, galimos įvairios reakcijos:

$4\ NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$;

$4\ NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O$;

$4\ NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$.

Tuo pat metu galimos ir kitos lygiagrečios reakcijos, kurių galutinis produktas yra molekulinis azotas.

Visos reakcijos yra egzoterminės, praktiškai negrįžtamos ir realiose gamybos sąlygose procesas bus apibrėžtas tik šių reakcijų greičiais. Pirmos eakcijos greitis didžiausias ir azoto oksido išeiga didžiausia naudojant metalinius platinos-paladžio arba platinos–paladžio-rodžio katalizatorius. Pirmos reakcijos azoto oksidų išeigai turi įtakos keletas faktorių:

- temperatūra. Kylant reakcijos temperatūrai iki 910 ^{0}C, oksidų išeiga didėja: didėja reakcijos greitis ir sureagavusio amoniako kiekis;
- slėgis. Pakilus slėgiui azoto oksidų išeiga mažėja, tačiau padidėja agregato galingumas;
- amoniako koncentracija. Amoniako koncentracijai mišinyje pakilus iki 12 %, azoto oksidų išeiga sumažėja;
- amoniako - oro mišinio užterštumas tepalu ir mechaninėmis priemaišomis. Priemaišos užteršia katalizatorių, konversijos laipsnis žemėja.

Amoniako degimo temperatūra projekte numatytomis sąlygomis yra apie 850 ^{o}C: siekiant išlaikyti tinklelių temperatūrą nustatytose ribose, operatorius reguliuoja amoniako-oro santykio pasirinktą reikšmę.

Dujų temperatūra po tinkleliais atidžiai stebima, kadangi per aukšta ar per žema temperatūra rodo gresiantį sprogimo pavojų. Šiam kritiniam parametrui būtina įrengti dubliuojančius

temperatūros matavimo prietaisus (4) ir blokuoti agregatą , kai 2 iš 3 prietaisų rodo saugaus darbo ribas viršijančias reikšmes.

Kontaktiniame aparate po pirminio katalizatoriaus susidaręs azoto oksidų, vandens garų ir azoto mišinys vadinamas nitrozinėmis dujomis (ND).

Pagal antrą reakciją susidaręs azoto suboksidas (N_2O) yra priskiriamas šiltnamio efektą sukeliančioms dujoms. Nitrozinėms dujoms praeinant per antrinį selektyvų N_2O mažinimo katalizatorių, kuris sumontuotas kontaktiniame aparate, po pirminio (platinos) katalizatoriaus tinklais, aukštoje temperatūroje azoto suboksidas skyla į molekulinį azotą ir deguonį, vykstant reakcijai

$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$.

N_2O mažinimo katalizatorius sumontuotas specialiame krepšyje 150 – 200 mm sluoksnio storiu. N_2O mažinimo katalizatorius – tai granulių, rašigo žiedų, plytelių formos retųjų žemių metalų oksidų ar tauriųjų metalų oksidų katalizatorius, kuriuose kaip nešykliai naudojami įvairių metalų oksidai ar keramika. N_2O išvalymo laipsnis normaliomis darbinėmis sąlygomis yra yra ne mažesnėmis nei 80 %, o nitrozinėse dujose lieka apie 150 – 250 ppm N_2O, kuris nekinta tolimesnėse proceso stadijose.

Katilą maitinantis vanduo aušina reaktorių flanšus. Vandens perteklius grįžta į baką barboterį. Kiekviename kontaktiniame aparate (5A/B/C/D) įrengta po 42 paviršiaus temperatūros termoporas.

2.4 Kontaktinio aparato medžiagų balansas

Pagaminama 100 tonų per parą (100%) HNO_3;

HNO_3 koncentracija 58 %;

Amoniako ir oro temperatūra 150 °C;

Amoniako oksidavimo laipsnis 0,975;

NO_X absorbcijos laipsnis 0,985;

NH_3 koncentracija yra 11% , o slėgis 98825 Pa (0,098825 MPa);

H_2O garų slėgis (31°C) 4520 Pa (0,004520 MPa);

Vandens garų koncentracija :

$$X = \frac{P_i}{P} \; ; \; C_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P} \cdot 100 ;$$

$$C_{H_2O} = \frac{4520}{98825} \cdot 100 = 4{,}57 \ \% ;$$

NH_3 debitas:

$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$;

17 g/mol – 63 g/mol

x t/parą – 100 t/parą

$$x = \frac{17 \cdot 1000}{63} = 269{,}84 \ \text{t/parą;}$$

269,84 t/parą – (97,5 % · 98,5 %)

x t/parą – (100 % · 100 %)

$$x = \frac{269{,}84 \cdot 100 \cdot 100}{97{,}5 \cdot 98{,}5} = 280{,}97 \ \text{t/parą;}$$

$$\frac{280{,}97 t/par \cdot 1000}{24} = 11707{,}083 \ \text{kg/h} ;$$

$$V_{NH_3} = \frac{11707{,}083 kg/h \cdot 22{,}4}{17} = 15425{,}8 \ m^3/h ;$$

Skaičiuojame reikalingą 11 % NH_3 debitą:

15425,8 m^3/h – 11 %

x m^3/h – 100 %

$V_{NH_3 + oras} = \frac{15425,8 \cdot 100}{11} = 140234,55$ m^3/h (NH_3 + oro mišinio kiekis kurį reikės tiekti į sistemą) ;

Skaičiuojame oro debitą:

$V_{oras} = V_{NH_3 + oras} - V_{NH_3}$;

$V_{oras} = 140234,55 - 15425,8 = 124808,75$ m^3/h;

Skaičiuojame orą sudarančius komponentus:

Drėgmės kiekis:

124808,75 m^3/h – 100 % (oro)

$V_{drėgmės}$ – 4,57 % (H_2O)

$V_{drėgm} = \frac{124808,75 \cdot 4,57}{100} = 5928,42$ m^3/h;

Laisvo N_2 kiekis ore:

$V_{N_2+O_2} = V_{oras} - V_{drėgmė}$;

$V_{N_2+O_2} = 124808,75 - 5928,42 = 118880,33$ m^3/h;

118880,33 m^3/h – 100 % ($V_{N_2+O_2}$)

x m^3/h – 79,1 % (V_{N_2})

$V_{N_2} = \frac{118880,33 \cdot 79,1}{100} = 94034,34$ m^3/h;

Ore esantis O_2 kiekis:

$V_{O_2} = V_{N_2 + O_2} - V_{N_2}$;

$V_{O_2} = 118880,33 - 94034,34 = 24845,99$ m^3/h;

Amoniako oksidacija:

$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 904,8$ kJ

$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O + 1266,28$ kJ

Pagal pirmą reakciją sureaguoja 97,5 % NH_3 , o pagal antrą 2,5 %.

Skaičiuojame susidariusį NO kiekį:

$V_{NO} = V_{NH_3} \cdot 0,975$;

$V_{NO} = 15425,8 \cdot 0,975 = 15040,16$ m^3/h;

Skaičiuojame susidariusį N_2 kiekį:

$V_{N_2} = \frac{2}{4} \cdot V_{NH_3} \cdot 0,025$;

$V_{N_2} = \frac{2}{4} \cdot 15425,8 \cdot 0,025 = 192,82$ m^3/h;

Skaičiojame suregavusį O_2 kiekį:

$$V^1_{N_2} = \frac{5}{4} \cdot V_{NH_3} \cdot 0{,}975;$$

$$V^1_{N_2} = \frac{5}{4} \cdot 15425{,}8 \cdot 0{,}975 = 18800{,}19\ m^3/h;$$

$$V^2_{N_2} = \frac{3}{4} \cdot V_{NH_3} \cdot 0{,}025;$$

$$V^2_{N_2} = \frac{3}{4} \cdot 15425{,}8 \cdot 0{,}025 = 289{,}23\ m^3/h;$$

Likes nitrozinėse dujose O_2 kiekis:

24845,99 – 18800,19 -89,23 = 5756,57 m^3/h;

N_2 kiekis nitrozinėse dujose po oksidavimo:

94034,34 + 192,82 = 94227,16 m^3/h;

Suminis drėgmės kiekis po NH_3 oksidavimo:

$$V_{N_2O} = \frac{6}{4} \cdot V_{NH_3};$$

$$V_{N_2O} = \frac{6}{4} \cdot 15425{,}8 = 23138{,}7\ m^3/h;$$

23138,7 + 5928,42 = 29067,12 m^3/h (H_2O);

Lentelė 2. Kontaktinio aparato medžiagų balansas

Įtekantis srautas			Ištekantis srautas		
	m^3/h	kg/h		m^3/h	kg/h
NH_3	15425,8	11707,083	NH_3	-	-
O_2	24845,99	17747,14	O_2	5756,57	8223,67
N_2	94034,34	117542,93	N_2	94227,16	117783,95
H_2O	5928,42	4763,91	H_2O	29067,12	23357,51
NO	-	-	NO	15040,16	20143,07
∑	140234,55	169508,193	∑	144091,01	169508,2

2.5 Kontaktinio aparato šilumų balansas

Šilumos kiekis, išsiskyręs oksiduojant NH_3:

$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 904{,}8$ kJ;

$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O + 1266{,}28$ kJ;

Sureaguoja 11707,083 kg/h NH_3;

$$n_1 = \frac{m_{NH_3} \cdot 0{,}975 \cdot 1000}{M_{NH_3}};$$

$$n_2 = \frac{m_{NH_3} \cdot 0{,}025 \cdot 1000}{M_{NH_3}};$$

$$n_1 = \frac{11707{,}083 \cdot 0{,}975 \cdot 1000}{17} = 671435{,}64 \text{ mol/h};$$

$$n_2 = \frac{11707{,}083 \cdot 0{,}025 \cdot 1000}{17} = 17216{,}3 \text{ mol/h};$$

$$Q_1 = \frac{904{,}8}{4} \cdot 671435{,}64 = 151878741{,}768;$$

$$Q_2 = \frac{1266{,}28}{4} \cdot 17216{,}3 = 5450164{,}091;$$

NH_3 ir oro mišinio šilumos srautas:

$Q_{NH_3+oras} = Q_{NH_3} + Q_{oras} = m_{NH_3} \cdot C_{p\,NH_3} \cdot t_{NH_3} + m_{oras} \cdot C_{p\,oras} \cdot t_{oras}$;

$C_{p\,NH_3} = 2{,}16$ kJ·kg·°C;

$C_{p\,oras} = 1{,}008$ kJ·kg·°C;

$m_{NH_3} = 11707{,}083$kg/h;

$m_{oras} = 157801{,}11$kg/h;

$t_{NH_3 \text{ ir oras}} = 150$ °C;

$Q_{NH_3+oras} = 11707{,}083 \cdot 2{,}16 \cdot 150 + 157801{,}11 \cdot 1{,}008 \cdot 150 = 27652622{,}72$;

Nitrozinių dujų šilumos srautas:

$Q_{nitroz} = m_{nitroz} \cdot C_{nitroz} \cdot t_{nitroz}$;

$$C_{nitroz} = \frac{m_{NO}}{m_{nitroz}} \cdot C_{p\,NO} + \frac{m_{O_2}}{m_{nitroz}} \cdot C_{p\,O_2} + \frac{m_{N_2}}{m_{nitroz}} \cdot C_{p\,N_2} + \frac{m_{H_2O}}{m_{nitroz}} \cdot C_{p\,H_2O};$$

$C_{p\ NO}$ = 1,062 kJ·kg·°C;

$C_{p\ O_2}$ = 1,017 kJ·kg·°C;

$C_{p\ N_2}$ = 1,1 kJ·kg·°C;

$C_{p\ H_2O}$ = 2,064 kJ·kg·°C;

$$C_{p\ nitroz} = \frac{2014,307}{169508,2} \cdot 1,062 + \frac{8223,67}{169508,2} \cdot 1,017 + \frac{11778,395}{169508,2} \cdot 1,1 + \frac{23357,51}{169508,2} \cdot 2,064 =$$

= 1,22 kJ·kg·°C;

Šilumos balansas:

$Q_1 + Q_2 + Q_{NH_3+oras} = Q_{nitroz}$;

$Q_1 + Q_2 + Q_{NH_3+oras} = m_{nitroz} \cdot C_{p\ nitroz} \cdot t_{nitroz}$;

$151878741,768 + 5450164,091 + 27652622,72 = 169508,2 \cdot 1,22 \cdot t_{nitroz}$;

$$t_{nitroz} = \frac{151878741,768 + 5450164,091 + 27652622,72}{169508,2 \cdot 1,22} = 894\ °C;$$

Įvedame 3 % šilumos nuostolius:

$894 \cdot 0,97 = 867$ °C;

$Q_{nitroz} = m_{nitroz} \cdot C_{p\ nitroz} \cdot t_{nitroz}$;

$Q_{nitroz} = 169508,2 \cdot 1,22 \cdot 867 = 179295603,5$;

Skaičiuojame utilizuojamą šilumos kiekį ataušinant nitrozinias dujas iki 250 °C:

$$Q_{utiliz} = m_{nitroz} \cdot C_{nitroz}^{867} \cdot 867 - m_{nitroz} \cdot C_{nitroz}^{250} \cdot 250;$$

C_{nitroz}^{250} = 1,154 kj·kg·°C;

Q_{utiliz} =169508,2 · 1,22 · 867 – 169508,2 · 1,154 · 250 = 130965425,5;

Skaičiuojame H_2O garų kiekį reikalingą šilumos kiekiui utilizuoti. Kadangi gaminami 2,5 MPa ir 250° C perkaitinti garai jų entalpija yra 2880kJ/kg.

$$m_{H_2O} = \frac{Q_{utiliz}}{\Delta H_{H_2O}};$$

$$m_{H_2O} = \frac{130965425,5}{2880} = 45474,11\ kg/h;$$

2.6 Kontaktinio aparato konstrukciniai skaičiavimai

D_v = 3974 mm;

H_{korp} = 6398 mm;

P_d = 0,334 MPa;

t_d = 850 °C;

Plienas – X18H10T;

Skaičiuotinas slėgis ir temperatūra:

Priimu, kad P_{sk} bus toks pats kaip ir amoniako saugyklų $P_{sk} = 1,6 \cdot P_d$;

$P_{sk} = 1,6 \cdot 0,334 = 0,53344$ MPa;

P_{sal} = 0,6 MPa;

Pagal slėgiminių indų eksploatavimo taisykles turi būti atliekami stiprumo ir sandarumo hidrauliniai ar pneumatiniai bandymai. Kadangi $P_d > 0,07$ MPa ir $t_d > 400$ °C tai $P_b = 1,5 \cdot P_{sk}$.

($P_b = \frac{\sigma^{20}}{\sigma^t}$) ;

$P_b = 1,5 \cdot 0,5344 = 0,8016$ MPa;

Korpusas yra futeruotas kaolitu arba vata ir apskardintas karščiui atsparia skarda, todėl t_s yra mažesnė nei t_d.

t_s = 500 °C;

Leistinieji įtempiai ir atsargos koeficientai:

$\sigma_u^* = \frac{\sigma_u^t}{n_u}$, MPa; $\sigma_y^* = \frac{\sigma_y^t}{n_y}$, MPa; $\sigma_\Delta = \sigma_{\min} \cdot \eta$;

Atsargos koeficientai:

n_u = 2,6;

n_y = 1,5;

Stiprumo ir takumo rybos:

Kai t = 500 °C;

σ_u^{500} = 460 MPa;

σ_y^{500} = 150 MPa;

Kai t = 20 °C;

σ_u^{20} = 580 MPa;

σ_y^{20} = 220 MPa;

Chemijos pamonėje naudojemiems aparatams η dažniausiai piimamas η = 0.9.

Kai t = 500 °C:

$\sigma_u^* = \frac{460}{2,6}$ = 176,9 MPa;

$\sigma_y^* = \frac{150}{1,5}$ = 100 MPa;

$\sigma_\Delta = 100 \cdot 0,9$ = 90 MPa;

Kai t = 20 °C:

$\sigma_u^* = \frac{580}{2,6}$ = 223,1 MPa;

$\sigma_y^* = \frac{220}{1,5}$ = 146,7 MPa;

$\sigma_\Delta = 146,7 \cdot 0,9$ = 132 MPa;

$P_b = \frac{132}{90}$ = 1,47 MPa;

Korpuso skaičiavimas:

Korpusas gaminamas valcavimo būdu.

Atvamzdžio įvedimas bus skaičiuojamas atskirai.

φ_s – siulės stiprumo koeficientas.

Dvipusiam suvirinimui siūlės φ_s – 0,95.

s‘ – skaičiuotinas sienelės storis.

Plonasienių korpusų sienelės storio skaičiavimas, esant žemam ir vidutiniam vidiniam slėgiui:

Tikrinam sąlygą: $\frac{\sigma_\Delta \cdot \varphi_m}{P_{sal}} \geq 25$, $\frac{\sigma_\Delta \cdot \varphi_m}{P_{sal}} = \frac{90 \cdot 0,95}{0,6}$ = 142,5;

Kadangi 142,5>25, tai s‘ skaičiuojamas pagal supaprastintą formulę:

$s' = \frac{P_{sal} \cdot D_{vid}}{2 \cdot \sigma_\Delta \cdot \varphi_m} + C$, mm;

$s' = \frac{0,6 \cdot 3974}{2 \cdot 90 \cdot 0,95} + C = 14+C;$

$C = C_K + C_E + C_\Delta + C_o;$

C_K – priedas korozijai;

C_E – priedas erozijai;

C_Δ – priedas plieno lakšto gamybos netikslumui;

C_o – skaičiuotino s' suapvalinimas iki standartinio lakšto storio;

$C_K = 0,1 \cdot 15 = 1,5$ mm/metams;

nėra kietų dalelių, kurios sukeltų eroziją, todėl $C_E = 0$;

pagal gamintoją $C_\Delta = 0,8$.

$s' = 14 + 1,5 + 0,8 + C_o = 16,3 + C_o;$

Standartizuojant sienelės storį, priimame, kad $C_o = 1,7$ mm ir sienelės storis yra:

$s' = 16,3+1,7 = 18$ mm;

Tikrinam didžiausią leistiną slėgį:

$$P_{max} = \frac{2 \cdot \sigma_\Delta \cdot \varphi_m \cdot (s'-C)}{D_{vid} + s'-C}, \text{ MPa};$$

$$P_{max} = \frac{2 \cdot 90 \cdot 0,95 \cdot (18-2,3)}{3974+18-2,3} = 0,67 \text{ MPa};$$

$P_{max} > P_{sal}$;

Leistinojo įtempio patikrinimas atliekant hidraulinį bandymą:

$$\sigma = \frac{[D_{vid} + (s'-C)] \cdot P_b}{2 \cdot (s'-C) \cdot \varphi} \le \frac{\sigma_t}{1,2};$$

$$\sigma = \frac{[3974+(18-2,3)] \cdot 0,8}{2 \cdot (18-2,3) \cdot 0,95} = 107;$$

$$\frac{\sigma_t}{1,2} = \frac{150}{1,2} = 125;$$

$107 \le 125$;

Aparato dugno storio skaičiavimas:

Elipsinio dugno sienelės storis skaičiuojamas pagal formulę:

$$s_d = \frac{P_{sal} \cdot D_{vid}}{3{,}8 \cdot \sigma_\Delta \cdot K \cdot \varphi_m - P_{sal}} \cdot \frac{D_{vid}}{2 \cdot h_b} + C;$$

Kai santykis $\frac{\sigma_\Delta}{P_{sal}} \cdot K \cdot \varphi_m \geq 30$, tai aukščiau minėtos lygties vardiklyje esantis P_{sal} yra atmetamas ir sienelės storis skaičuojamas pagal lygtį:

$$s_d = \frac{P_{sal} \cdot D_{vid}}{3{,}8 \cdot \sigma_\Delta \cdot K \cdot \varphi_m} \cdot \frac{D_{vid}}{2 \cdot h_b} + C;$$

Koeficientas K yra bedimensinis dydis. Priima kad K = 1.

$h_b = 0{,}25 \cdot D_{vid}$;

$h_b = 0{,}25 \cdot 3974 = 993{,}5$ mm;

$h = 2 \cdot s$;

Tikrinam sąlygą:

$$\frac{\sigma_\Delta}{P_{sal}} \cdot K \cdot \varphi_m \geq 30;$$

$\frac{90}{0{,}6} \cdot 1 \cdot 0{,}95 = 142{,}5 \geq 30$, sąlyga tenkinama todėl skaičiuojant s' vardiklyje esantis P_{sal} yra atmetamas ir sienelės storis skaičuojamas pagal lygtį:

$$s_d = \frac{0{,}6 \cdot 3974}{3{,}8 \cdot 90 \cdot 1 \cdot 0{,}95} \cdot \frac{3974}{2 \cdot 993{,}5} + C = 14{,}7 + C = 14{,}7 + 2{,}3 + 1 = 18 \text{ mm};$$

Apskaičiuotasis s patikrinamas pagal leistiną įtempimą:

$$\sigma = \frac{[D_{vid} + (s_d - C)] \cdot P_b}{2 \cdot (s_d - C) \cdot \varphi} \leq \frac{\sigma_t}{1{,}2};$$

$$\sigma = \frac{[3974 + (18 - 2{,}3)] \cdot 0{,}8}{2 \cdot (18 - 2{,}3) \cdot 0{,}95} = 107 \leq \frac{150}{1{,}2} = 125;$$

Angų sustiprinimo skaičiavimas:

s_0 – nominalus skaičiuotinas korpuso sienelės storis, apskaičiuojamas pagal atitinkamas formules vidinio slėgio poveikiui, kai koeficientai φ ir K lygus 1, o C – nuliui;

s_1 – skaičiuotinas atvamzdžio sienelės storis;

C – priedas korozijai, erozijai ir pan.;

s – korpuso sienelės storis.

$s_0 = \frac{P_{sal} \cdot D_{vid}}{2 \cdot \sigma_\Delta \cdot K \cdot \varphi - P_{sal}} + C$, $s_0 = \frac{0{,}6 \cdot 3974}{2 \cdot 90 \cdot 1 \cdot 1 - 0{,}6} + 0 = 13{,}3$ mm;

$s_1 = \frac{P_{sal} \cdot D_{vid}}{2 \cdot \sigma_\Delta \cdot \varphi - P_{sal}} + C$, $s_1 = \frac{0{,}6 \cdot 3974}{2 \cdot 90 \cdot 0{,}95 - 0{,}6} + 2{,}3 = 16{,}3$ mm;

d – angos skersmuo;

d = 100 mm;

$d \le \frac{2{,}5 \cdot s - s_1}{0{,}2 \cdot (2 \cdot \frac{s_0}{s} + \frac{C}{s} - 1)}$;

$d \le \frac{2{,}5 \cdot 17 - 16{,}3}{0{,}2 \cdot (2 \cdot \frac{13{,}3}{18} + \frac{2{,}3}{18} - 1)} = 216$; kadangi 100 mm ≤ 216 mm, sąlyga tenkinama, todėl tikriname angos sustiprinimo sąlygą su įvirinamos atvamzdžio dalies pastorinimu ir s‘ apskaičiuojamas pagal formulę:

kai $s > s_1$: $s_1 \ge 0{,}5 \cdot [s_1 + \sqrt{(s_1)^2 + 0{,}8(2 \cdot s_0 - s + C) \cdot d}]$;

$s_1 \ge 0{,}5 \cdot [16{,}3 + \sqrt{(16{,}3)^2 + 0{,}8(2 \cdot 13{,}3 - 18 + 2{,}3) \cdot 100}] = 25$: 16,3≤25 mm, sąlyga netenkinama, todėl atvamzdis sustiprinamas žiedu, nes $s > s_1$.

Žiedo storis priimamas lygus aparato korpuso storiui – 18 mm. Sustiprinimo žiedo išorinis skersmuo skaičiuojamas pagal formulę:

$D_i^z \ge (2 \cdot s_0 + C)\frac{d}{s} = (2 \cdot 13{,}3 + 2{,}3)\frac{100}{18} = 160{,}56$ mm, priimame kad $D_i^z = 170$ mm.

<u>Aparatūros atramų skaičiavimas:</u>

Pasirinkus atramos tipą, s apskaičiuojamas pagal formulę:

$S = \frac{2{,}24 \cdot G}{K \cdot n \cdot z \cdot l \cdot \sigma_{susp}} + C_k + C_0$;

G – vandeniu užpildyto aparato svoris skaičiuojamas sekančiai:

<u>Aparato tūrio skaičiavimas ir vandens masės radimas:</u>

$V_{cilindro} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot H$, m^3;

$$V_{cilindro} = \frac{3{,}14 \cdot 3{,}974^2}{4} \cdot 6{,}398 = 79{,}32 \text{ m}^3;$$

Tai vandens masė atitinkamai lygi 79320 ≈ 80000 kg.

Aparato paviršiaus ploto be vandens skaičiavimas ir aparato masės be vandens radimas:

$S_{cilindro} = \pi dH$, m^2 ;

$S_{cilindro} = 3{,}14 \cdot 3{,}974 \cdot 6{,}398 = 79{,}84$ m^2 , kadangi šioje vietoje aparato storis yra18 mm ir 1 m^2 metalo lakšto sveria 141,6 kg, tai visas aparatas svers:

79,84 · 141,6 = 11305,344 kg. ≈ 11306 kg;

$S_{dugno} = \frac{\pi d^2}{4}$, m^2;

$S_{dugno} = \frac{3{,}14 \cdot 3{,}974^2}{4} = 12{,}4$ m^2 , kadangi šioje vietoje aparato storis yra18 mm ir 1 m^2 metalo lakšto sveria 141,6 kg, tai visas dugnas svers: 12,4 · 141,6 = 1755,84 kg, dėl elipsinio išgaubimo priimame, kad dugnas svers ≈1800 kg.

$G_{aparato}$ = 11306 kg;

Priimame kad apyangis svers apie 10 % korpuso masės, o tai yra 1130,6 kg ≈1131 kg.

$\sum G_{bendras}$ = 80000 + 11306 + 1800 + 1131 = 94237 kg = 0,94237 MN;

Priimame:

n = 6;

K = 0,6;

l = 0,5 m;

z = 2;

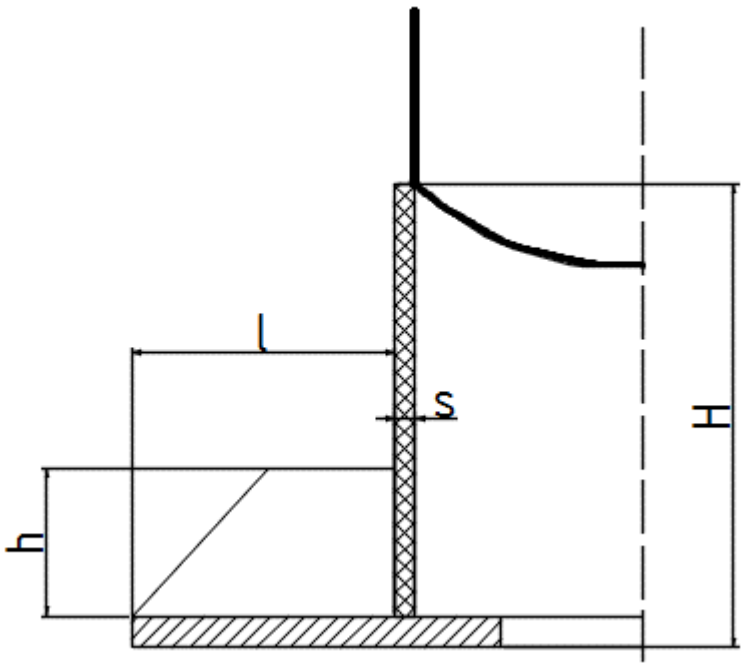
h = 1 m;

σ_{susp} = 100 MPa;

$$S = \frac{2{,}24 \cdot G}{K \cdot n \cdot z \cdot l \cdot \sigma_{susp}} + C_k + C_0;$$

$$S = \frac{2{,}24 \cdot 0{,}94237}{0{,}6 \cdot 6 \cdot 2 \cdot 0{,}5 \cdot 100} = 0{,}0117 \text{ m} = 11{,}7 \text{ mm},$$ standartizavus gauname 12 mm.

Patikriname santykį l/s = 0,5/0,012 = 41,6, jis mus tenkina todėl koeficiento K keisti nereikia.



2 pav. Pasirinktos atramos schematinis brėžinys.

3. Aplinkosauga ir darbo sauga

Azoto rūgšties gamyboje naudojamos ir gaminamos medžiagos pasižyminčios pavojingomis savybėmis – toksinėmis, ėsdinančiomis, oksiduojančiomis, sudarančiomis sprogius mišinius (azoto rūgštis, amoniakas, azoto oksidai).

Siekiant išvengti pavojingų medžiagų patekimo į aplinką, visi įrengimai ir vamzdynai, skirti ėsdinančių ir oksiduojančių gamybai, transportavimui, pagaminti iš nerūdijančio plieno. Aparatų ir vamzdynų sistema maksimaliai užsandarinta – vamzdynuose skirtuose toksinių ir sprogimui pavojingų medžiagų transportavimui, panaudota pirmos sandarumo klasės armatūra, flanšiniai sujungimai „dygis-lizdas“ tipo. Visi avariniai azoto rūgšties išsipylimai, drenažai iš aparatų ir vamzdynų surenkami į drenažinius bakus, o iš jų perpumpuojami į azoto rūgšties talpyklas.

Tarša į aplinkos orą

Dujų valymas nuo azoto suboksido (N_2O)

Kontaktiniame aparate, susioksidavus amoniakui iki NO, lygiagrečiai pagrindinei reakcijai vyksta ir šalutinė, kurios metu susidaro azoto suboksidas (N_2O). Šios dujos priskiriamas šiltnamio efektą sukeliančioms dujoms. $830 – 860^0$ C temperatūros nitrozinėms dujoms praeinant per antrinį selektyvų N_2O mažinimo katalizatorių, kuris sumontuotas kontaktiniame aparate po pirminio (platinos) katalizatoriaus tinklais, azoto suboksidas skyla į molekulinį azotą ir deguonį, vykstant reakcijai

$2N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2$.

Agregatuose, specialiame krepšyje 150 – 200 mm sluoksnio storiu, sumontuotas N_2O mažinimo katalizatorius. N_2O išvalymo laipsnis apie 90 %, o nitrozinėse dujose lieka apie 150 – 200 ppm N_2O, kuris nekinta tolimesnėse proceso stadijose. Po išvalymo nuo N_2O, dujos nukreipiamos į nitrozinių dujų utilizavimo katilą.

Dujų valymas nuo azoto oksidų (NO, NO_2)

Iš absorbcijos kolonos išėjusiose liekamose dujose yra 1000 ppm NO_x , kurių temperatūra yra 28 ^oC, o slėgis – 720 kPa abs.

Jos kaitinamos liekamųjų dujų šilumokaičiuose. Po šilumokaičių, dujos pakaitinamos iki maždaug 219 ^oC. Tam, kad DeNOX sistemoje tinkamai vyktų selektyvinio katalizatoriaus redukcija, likutinių dujų temperatūra turi būti ne mažesnė 203 ^oC.

Liekamosios dujos sumaišomos su nedideliu kiekiu amoniako dujų, kuris reikalingas, kad elektyvaus valymo DeNOX reaktoriuje reaguotų su nitrozinėmis dujomis ir pagamintų N_2 bei H_2O pagal šias reakcijas:

$NO + 2/3\ NH_3 \rightarrow 5/6\ N_2 + H_2O$

$NO_2 + 4/3\ NH_3 \rightarrow 7/6\ N_2 + 2H_2O$

Dujinio amoniako iš išgarinimo įrenginio srautas garais pakaitinamas amoniako šildytuve. Apsauginiai vožtuvai sustabdo amoniako tiekimą į DeNOX reaktorių ir saugioje vietoje išmeta jį į atmosferą: taip išvengiama slėgio padidėjimo ir apsaugomas skyrius.

Dujinis amoniakas įpurškimo įrenginyje įpurškiamas į liekamųjų dujų vamzdį. Prieš DENOX reaktorių temperatūrą yra matuojama, kad nustatyti ar ji neperžema. Kai įėjime į DENOX reaktorių temperatūra labai žema, suveikia blokuotė, kuri sustabdo DENOX sistemą.

Nitrozinių dujų kiekiui likutinėse dujose nustatyti prieš ir po DENOX reaktoriaus esantys analizatoriai nuolat atlieka analizę. Po DENOX reaktoriaus NO_x kiekis neturi viršyti 50 ppm.

Amoniako ir deguonies kiekį atitinkamai nuolat kontroliuoja po DENOX reaktoriaus esantys analizatoriai.

Esant normalioms liekamųjų dujų turbinos temperatūrinėms darbo sąlygomis, amoniakas, galintis būti likutinėse dujose, gali sureaguoti su NO_x, suformuodamas amonio nitritą ir nitratą ir sukeldamas skilimo pavojų. Dėl to amoniako kiekis po DENOX reaktoriaus turi būti rūpestingai matuojamas ir palaikomas kiek įmanoma mažesnis, neviršijantis 2 ppm.

Išmetimų į atmosferą teršiančių medžiagų kontrolė:

Pastovi azoto oksidų emisijos į atmosferą kontrolė vykdoma, panaudojant firmos „SIEMENS“ azoto oksidų kontrolės matavimo prietaisus.

Prietaisų techniniai duomenys:

NOx analizatorius **ULTRAMAT6**

matavimo diapazonas:

įėjime į reaktorių 0÷3000 ppm

išėjime iš reaktoriaus 0÷1000 ppm

prietaiso skalės:

įėjime į reaktorių – 0÷2000 ppm

išėjime iš reaktoriaus – 0÷300ppm

prietaisų matavimo taškų skaičius: 2 vnt.

vieno matavimo taško laiko intervalas – nepertraukiamas

prietaisų matavimo paklaida <1 %

NH_3 analizatorius LDS 6

matavimo diapazonas – 0÷10 ppm

prietaiso skalės – 0÷10 ppm

prietaiso matavimo taškų skaičius – 1 vnt.

vieno matavimo taško laiko intervalas – nepertraukiamas

prietaiso matavimo paklaida – 2%

N_2O analizatorius URAS 26:

matavimo skalės:

0÷500 ppm;

0÷2000 ppm;

paklaida – 1 %

Atliekos

Azoto rūgšties gamybos procese susidariusios atliekos tvarkomos pagal procedūrą „Atliekų tvarkymas“. Atliekos rūšiuojamos ir kaupiamos ceche tam skirtose identifikuotose vietose bei taroje ceche ir perduodamos į atliekų saugojimo vietas arba atiduodamos atliekų tvarkytojams.

Priemonės garantuojančios oro ir vandens telkinių apsaugą stabdant gamybą ar įvykus avarijai

Azoto rūgšties talpyklų prieduobė (padengta chemine danga)

Išsiliejus azoto rūgščiai talpyklų teritorijoje, trūkus rūgšties vamzdynui ar įvykus kitai azoto rūgšties talpyklų avarijai rūgštis patenka į talpyklų aptvarą, kuriame įrengti nuolydžiai. Išsiliejusi rūgštis savitaka teka į drenažinę prieduobę iš kurios giluminiu siurbliu pumpuojama atgal į talpyklas. Drenažinėje prieduobėje įrengta distancinė lygio kontrolės sistema

Azoto rūgšties agregato rūgšties drenažinis bakas

Rūgščiai drenuoti iš absorbcijos kolonos, liekamųjų dujų šildytuvų, rūgšties kolektorių numatytas rūgšties drenažinis bakas. Vėliau dirbant agregatui normaliame režime drenažiniame bake sukaupti drenažai siurbliu paduodami į azoto rūgšties talpyklas. Drenažiniame bake įrengta vietinė ir distancinė lygio kontrolės sistema bei žemo, aukšto ir labai aukšto lygio signalizacija.

Azoto rūgšties talpyklų aptvaras (padengtas chemine danga)

Aplink azoto rūgšties talpyklas įrengtas apsauginis aptvaras, kuris neleidžia azoto rūgščiai patekti į gruntinius vandenis įvykus avarijai talpyklų teritorijoje. Išsiliejusi rūgštis savitaka teka į drenažinę prieduobę iš kurios giluminiu siurbliu pumpuojama atgal į talpyklas. Drenažinėje prieduobėje įrengta distancinė lygio kontrolės sistema

Amoniako išgarinimo mazgo sujungimas su bendragamykliniu dujinio amoniako tinklu

Numatytas „Grande Paroisse“ azoto rūgšties gamybos agregato amoniako išgarinimo mazgo sujungimas su įmonės bendragamykliniu dujinio amoniako tinklu. Stabdant agregatą, amoniakas gali būti paduodamas į bendragamyklinį dujinio amoniako tinklą išvengiant jo išmetimo į atmosferą.

Selektyvaus liekamųjų dujų valymo sistemos įdiegimas

Įdiegus Olandijos firmos „Schel Catalyst“ selektyvaus liekamųjų dujų valymo technologiją, NOx išmetimai į aplinką sumažinti nuo min 1000 ppm iki 50 ppm.

Išmetamų į atmosferą teršiančių medžiagų kontrolės sistemos įdiegimas

Pastovi azoto oksidų ir amoniako išmetimo į atmosferą kontrolė vykdoma įrengtais firmos „SIEMENS“ dujų analizatoriais. Tai užtikrina operatyvius aptarnaujančio personalo veiksmus mažinant išmetamų į atmosferą azoto oksidų ir amoniako dujų kiekį.

Azoto rūgštie talpyklų sujungimas su bendra dujų išmetimo į atmosferą žvake

Azoto rūgšties talpyklų vietiniai alsuokliai pajungti į bendrą liekamųjų dujų išmetimo į atmosferą sistemą. Tai leidžia išvengti vietinio azoto oksidų nugaravimo azoto rūgšties saugyklų teritorijoje.

4. Apibendrinimai

Šio darbo eigoje, išnagrinėta nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos teorija ir technologija, aš turėjau atliktos šios užduotys:

- Išanalizuoti nekoncentruotos azoto rūgšties poreikis ir panaudojimo sritys, bei gamybos būdai;
- Pateikti technologinės schemos aprašymas ir pagrindinių gamyboje naudojamų įrenginių parametrai;
- Atlikti nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos šilumos ir medžiagų balansų skaičiavimai;
- Atlikti kontaktinio aparato konstrukcinius skaičiavimai;
- Pateikti darbo saugos ir aplinkos apsaugos sprendimai.

Taip pat pateikti du A1 formato brėžiniai:

- Technologinės schemos brėžinys;
- Kontaktinio aparato brėžinys.

Literatūros sąrašas:

1. http://www.achema.lt.

2. http://www.infoplease.com/encyclopedia/science/nitric-acid.html.

3. https://www.ihs.com/products/nitric-acid-chemical-economics-handbook.html.

4. A. Ancuta. Surišto azoto technologija : konspektai. 1974.

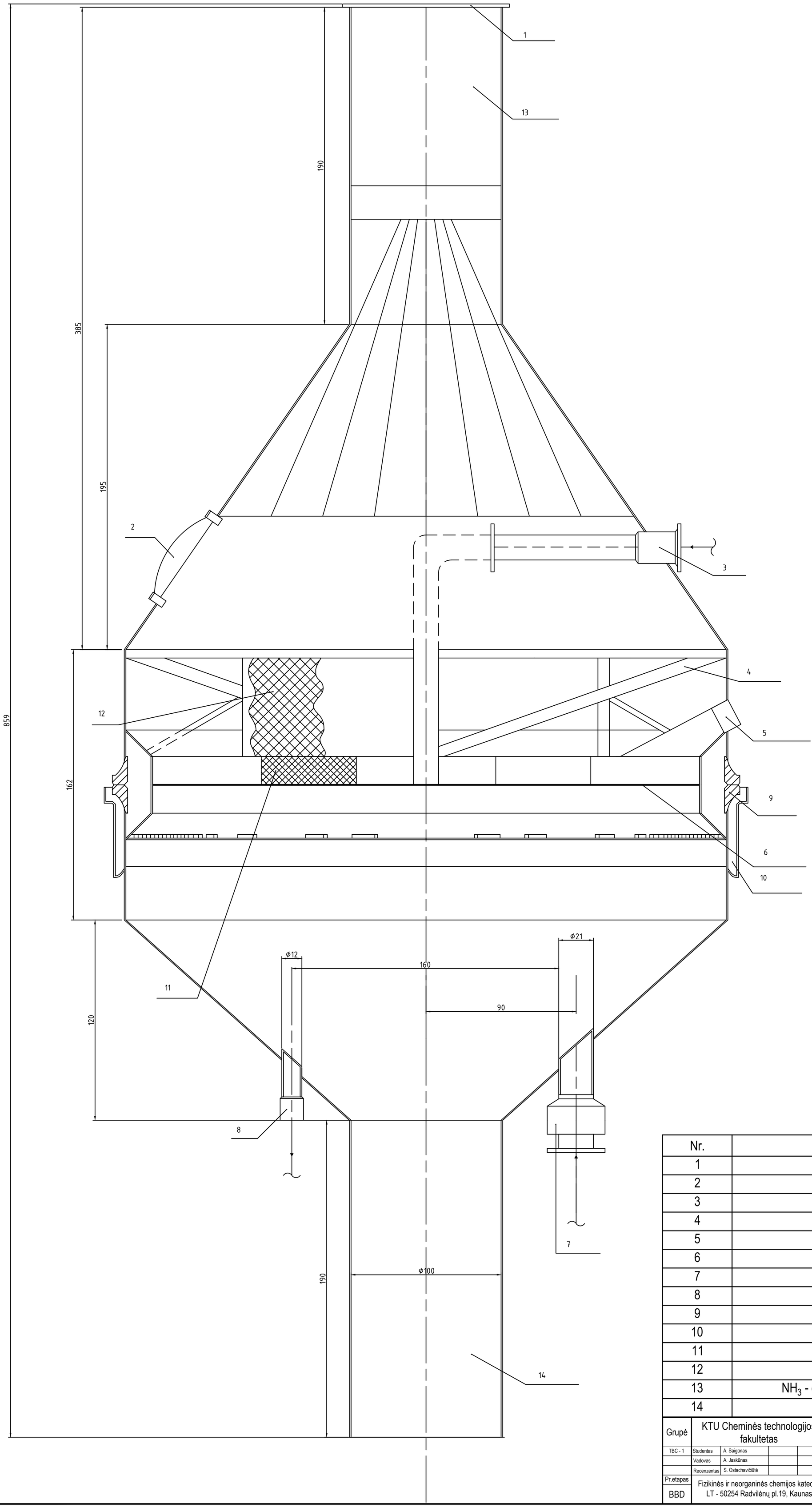
5. В. И.Атрошенко, С. И. Каргин. Технология азотной кислоты. Москва, Химия, 1970, 496 p.

6. Справочник азотчика. Москва, Химия, 1987, 464 p.

7. AB „Achema“ azoto rūgšties cecho darbo reglamentas.

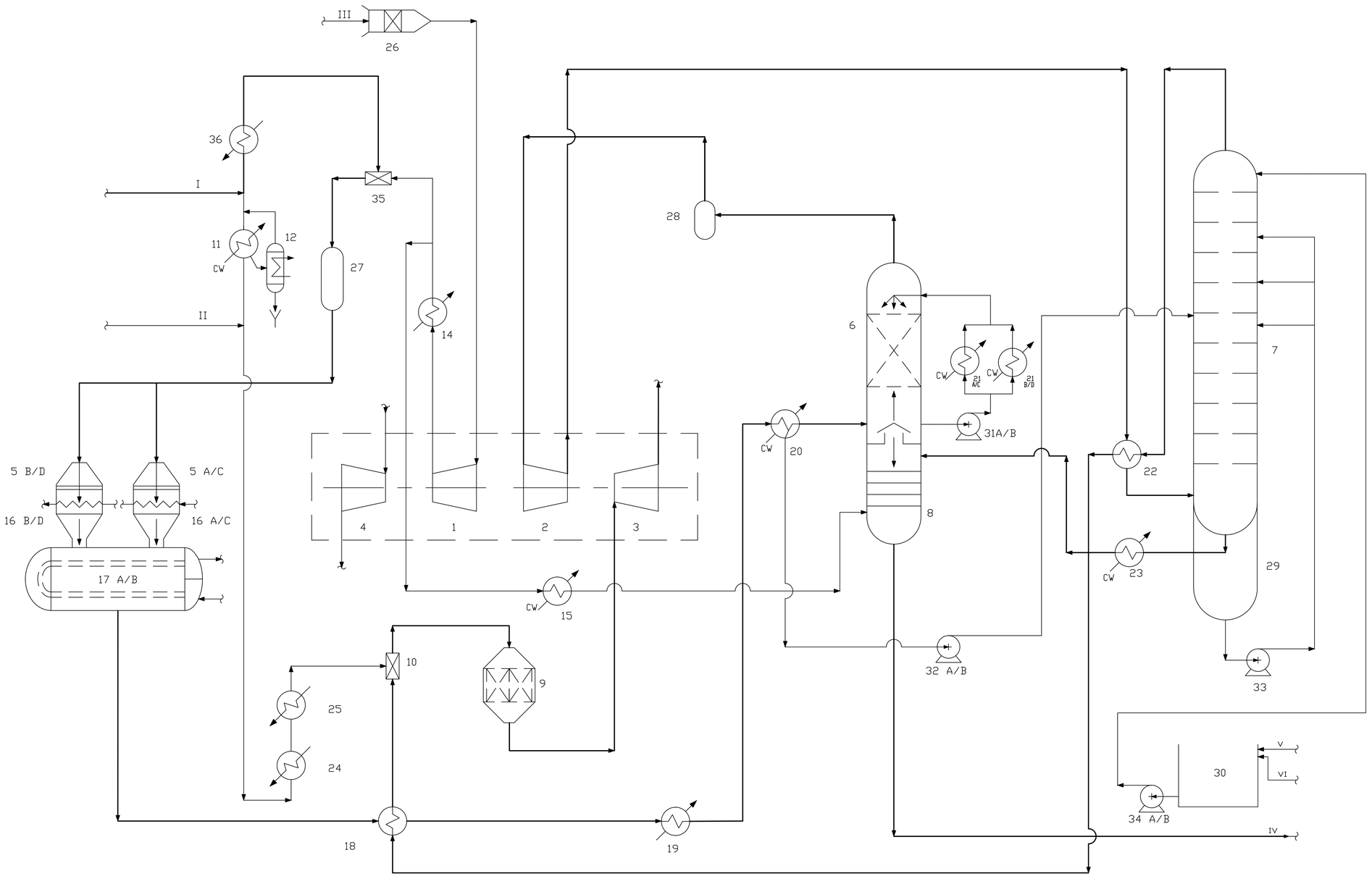
Priedai.

1. Azoto rūgšties gamybos technologinė schema, A1 formatas, 1-as brėžinys;
2. Kontaktinis aparatas, A1 formatas, 1-as brėžinys.



Nr.	Pavadinimas
1	Dangtis
2	Liukas
3	H_2 Tiekimo atvamzdis
4	Sutvirtinimo elementai
5	Apžvalgos langas
6	Katalizatoriaus tinklai
7	Garo tiekimo atvamzdis
8	Garo išėjimo atvamzdis
9	Sandarinimo žiedas
10	Sutvirtinimo elementai
11	Futeruotė
12	Įkrova - Rašigo žiedai
13	NH_3 - oro mišinio tiekimo atvamzdis
14	NO išėjimo atvamzdis

Grupė	KTU Cheminės technologijos fakultetas				Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos Bakalauro baigiamasis darbas
TBC - 1	Studentas	A. Saigūnas			Kontaktinis aparatas
	Vadovas	A. Jaskūnas			Laida
	Recenzentas	S. Ostachavičiūtė			
Pr.etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra LT - 50254 Radvilėnų pl.19, Kaunas				2015-BBD-FNCHK
BBD					Lapas 2 / Lapų 2



Nr.	Pavadinimas
1	Oro kompresorius
2	NO_x kompresorius
3	Liekamųjų dujų turbina
4	Garo turbina
5	Kontaktinis aparatas
6	Oksidinimo kolona
7	Absorbcinė kolona
8	Prapūtimo kolona
9	Selektivaus valymo reaktorius
10	Amoniako įpurškimo įrenginys
11	Amoniako išgarintuvas
12	Amoniako prapūtimų išgarintuvas
13	Amoniako prapūtimų bakas
14	Oro šaldytuvas
15	Antrinio oro aušintuvas
16	Garo perkaita
17	Katilas utilizatorius
18	Liekamųjų dujų pašildytojas
19	Ekonomaizeris
20	Nitrozinių dujų šaldytuvas kondensatorius
21	Oksidacijos kolonos azoto rūgšties šaldytuvas
22	Nitrozinių dujų šaldytuvas
23	Produkcinės azoto rūgšties šaldytuvas
24	Amoniako išgarintuvas selektyviam valymui
25	Amoniako perkaitintojas Denox sistemai
26	Oro filtras
27	Oro amoniako mišinio filtras
28	Separatorius prieš nitrozinių dujų kompresorių
29	Rūgšties avarinė buferinė talpa
30	Dalinai valyto (nevalyto) kondensato talpa
31	Oksidacinės kolonos cirkuliacinis siurblys
32	Silpnos rūgšties siurblys
33	Absorbcinės kolonos drenažo siurblys
34	Dalinai valyto (nevalyto) kondensato siurblys
35	Amoniako oro sumaišytuvas
36	Amoniako pašildytojas
I	Dujinis NH_3
II	Skystas NH_3
III	Oras
IV	HNO_3
V	Valytas bazinis kondensatas
VI	Demineralizuotas vanduo

Grupė	KTU Cheminės technologijos fakultetas				Nekoncentruotos azoto rūgšties gamybos Bakalauro baigiamasis darbas	
TBC - 1	Studentas	A. Saigūnas				
	Vadovas	A. Jaskūnas			Azoto rūgšties gamybos technologinė schema	Laida
	Recenzentas	S. Ostachavičiūtė				
Pr.etapas	Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra LT - 50254 Radvilėnų pl.19, Kaunas				2015-BBD-FNCHK	Lapas 1 / Lapų 2
BBD						