

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ТА АБСОРБЦІЙНОГО ОБ'ЄМІВ НА ПРОЦЕС АБСОРБЦІЇ NO_x В ТЕХНОЛОГІЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

Вступ. В даний час єдиним промисловим способом одержання нітратної кислоти є каталітичне окислення аміаку киснем повітря з подальшим поглинанням отриманих оксидів азоту водою. На стадії окислення аміаку оптимальним є низький тиск, а для стадії абсорбції оксидів нітрогену - високий. Це протиріччя усувається застосуванням комбінованих схем. На різних етапах розвитку виробництва нітратної кислоти застосування різних технологічних схем залежало від різних факторів, що і визначило розмаїтість таких схем.

В Україні діють установки під атмосферним тиском на стадії окислення аміаку і при 0,343 МПа на стадії абсорбції, установки під єдиним тиском 0,716 МПа і нарешті, великотоннажні установки АК-72, АК-72М за енерготехнологічною схемою (тиск на стадіях конверсії та абсорбції відповідно 0,392 і 1,079 МПа).

В останніх двох схемах включена високотемпературна каталітична очистка вихлопних газів від оксидів нітрогену з використанням природного газу в якості відновника і в поєднанні з газовою турбіною для рекуперації енергії. Вміст в вихлопних газах оксидів нітрогену досягається не більше 0,005%.

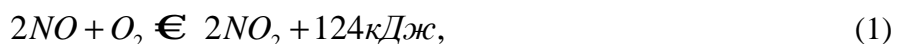
Основний недолік високотемпературного каталітичного очищення вихлопних газів - викид в атмосферу значних кількостей оксиду вуглецю. Цей недолік набуває все більшого значення в міру зростання вимог до охорони повітряного басейну.

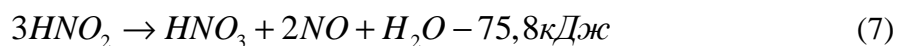
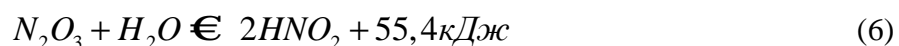
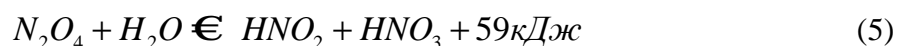
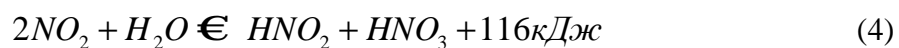
Крім того, зі зростанням вартості природного газу та збільшення попиту на нього призводить до необхідності виключення його споживання в схемах одержання нітратної кислоти і одночасно вирішення екологічних завдань (в агрегатах під тиском 0,716 МПа на 1 т кислоти витрачається 120 м^3 природного газу, а в агрегаті АК-72 - 82 м^3 газу).

Одними з можливих варіантів вирішення проблем є проведення глибокої водно-кислотної абсорбції з метою зменшення вмісту нітрогену в газах, після абсорбційної колони.

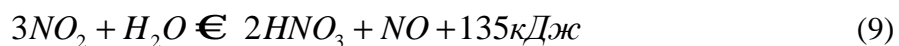
Аналіз останніх досліджень і публікацій. Абсорбція оксидів нітрогену являє собою складний фізико-хімічний процес, який супроводжується цілою низкою послідовних і паралельних реакцій, оскільки газ, що надходить на абсорбцію, є багатокомпонентним. Даному процесу були присвячені роботи багатьох дослідників [1-3]. Результати досліджень і варіанти технічних рішень щодо проведення технологічного процесу абсорбції оксидів нітрогену відображені також в роботах [4, 5].

За даними більшості дослідників процес отримання неконцентрованої нітратної кислоти можна описати наступними рівняннями:





Узагальнену реакцію отримання нітратної кислоти можна надати в наступному вигляді:



В ході зазначених реакцій проходять наступні фізико-хімічні процеси:

- 1) окислення оксиду нітрогену (II) в газовій фазі і частково в рідкій;
- 2) дифузія оксидів нітрогену з газового потоку до кордону розділу фаз;
- 3) абсорбція оксидів нітрогену водою і утворення нітратної і нітритної кислот;
- 4) часткове взаємодія вищих оксидів нітрогену з водяною парою в газовій фазі;
- 5) розкладання нітритної кислоти і повернення утвореного оксиду нітрогену (II) в газову фазу;
- 6) дифузія кисню з газового потоку до кордону розділу фаз;
- 7) десорбція NO в газову фазу.

Кожен із зазначених процесів надає певний вплив на загальну швидкість кислотоутворення.

Кількісний опис кінетики реакції, що протікає за рівнянням (1), було дано в роботі М. Боденштейна [6], де автор досліджував швидкість реакції окислення оксиду нітрогену (II) в статичній системі по падінню тиску газової суміші в реакційному посудині. Було встановлено, що реакція (1) відповідає третьому порядку, процес є гомогенним, а його швидкість визначається рівнянням:

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = K \cdot C_{O_2} \cdot C_{NO}^2 \quad (10)$$

В даний час швидкість окислення оксиду азоту (II) визначають за рівнянням М. Боденштейна в інтегральному вигляді:

$$K_p \cdot P^2 \cdot t = \frac{1}{(b-a)^2} \cdot \left[\frac{a \cdot (b-a)}{(1-a) \cdot a} + 2,3 \cdot \lg \frac{1-a}{1-\frac{a}{b} \cdot a} \right], \quad (11)$$

де K_p – константа швидкості окислення NO; P – тиск, МПа; t – час окислення, с; b – початкова об'ємна частка кисню, ч.о.; $2a$ – початкова об'ємна частка оксиду азоту (II), ч.о.; a – окисленість газу, д.е.

Атрощенко і Каргін [7] вказують, що в міру накопичення оксиду нітрогену поряд з утворенням двооксиду та чотирьохоксиду нітрогену відбувається збільшення вмісту трьохоксиду нітрогену і максимальна кількість його утворюється при окисленні оксиду нітрогену на 50%. При подальшому окисленні зміст її наближається до нуля. При тривалому окисленні і при низьких температурах можна перевести всі оксиди в чотирьохоксиди нітрогену.

Істотний вплив на швидкість процесу окислення оксиду азоту (II) чинить тиск. Розрахунки показали: для досягнення 95 % окислення при атмосферному тиску необхідно 300 с., під тиском 4 атм – 20 с.

До теперішнього часу серед дослідників в галузі технології нітратної кислоти поки немає єдиної думки з питання, яка форма оксидів нітрогену N_2O_4 , N_2O_3 або NO_2 є найбільш активною при взаємодії з водою.

На думку В.І. Атрощенко, В.І. Конвісар, Л.В. Конвісар [8, 9], процес абсорбції оксидів нітрогену здійснюється за двома основними реакціями (4) і (7).

Складність процесів, що протікають при абсорбції оксидів нітрогену, зумовила і суперечливість в поясненнях механізму процесу [10, 11].

Таким чином, можна зробити висновок, що в виробничих умовах в абсорбційній колоні швидкість утворення нітратної кислоти контролюється реакцією абсорбції оксиду нітрогену і реакцією багаторазового окислення оксидів нітрогену (II).

Мета роботи. Визначити вплив окислювального та абсорбційного об'ємів на процес абсорбції NO_x в абсорбційній колоні в технології нітратної кислоти.

Основна частина. Слід зазначити, що до цього часу переважає емпіричний підхід до конструювання промислових абсорбційних колон. Це пов'язано з тим, що існує кілька оксидів нітрогену з яких оксиди NO , N_2O_3 , NO_2 і N_2O_4 грають важливу роль в реакціях і дифузійних процесах, що відбуваються як в газовій, так і в рідкій фазах.

Залишається невирішеним питання про швидкість утворення HNO_3 і HNO_2 в газовій фазі, а також переходу їх в рідку фазу.

У загальному процесі отримання нітратної кислоти стадія (1) є лімітуючою і протікає в основному в дифузійній області в газовій фазі (між тарілками абсорбційної колоні). Зміщенню рівноваги в бік продукту реакції сприяє: зниження температури, підвищення тиску, концентрації оксиду нітрогену (II) і кисню в нітрозному газі. В процесі реакції, внаслідок зменшення концентрації оксиду нітрогену (II), швидкість окислення знижується, і інтенсивність його в промисловому масштабі можна збільшити, використовуючи концентрований нітрозний газ. У разі розведеного газу реакція протікає повільно.

Розрахунки показали: газ, що містить 0,5 об % оксиду нітрогену (II) окислюється за 200 с на 76 % при вмісті в ньому кисню 7-8 об.% і температурі 293 К. У верхній частині колоні в промислових умовах кисню значно менше, отже, і швидкість окислення там невисока. Введення в абсорбер підвищеної кількості повітря для інтенсифікації реакції окислення не вирішує проблеми, оскільки азот повітря розбавляє концентрацію нітрозних газів. Помітне прискорення процесу (1) можливо додаванням надлишкової кількості кисню в колону.

У виробництві нітратної кислоти істотне значення має визначення максимальної швидкості реакції окислення оксиду нітрогену (II) і мінімального обсягу реактора.

Результати розрахунку показали, що максимальна швидкість окислення киснем повітря досягається при концентрації кисню 6,9 %, а мінімальний об'єм апарату – при концентрації кисню в газовій суміші 5,2 %.

Наші розрахунки щодо впливу концентрації оксиду нітрогену, тиску та температури на швидкість окислення NO в NO₂ дали наступні результати для 95 % окислення NO до NO₂:

1 – початковий вміст газу NO – 8,85 % об, O₂ – 7,15 % об. Час окислення при 1 атм і 20 °С – 252,5 с; при 1 атм і 50 °С – 401 с;

2 - початковий склад газу колишній. При 1 атм. і 20°С – 252,5 с; при 5 атм і 20 °С – 10,25с.

Такі дані показують, що швидкість окислення NO в NO₂ пропорційна квадрату концентрації оксиду нітрогену і прямо пропорційна концентрації кисню, загалом буде пропорційна кубу тиску.

Таким чином можна рекомендувати наступні рішення: необхідно змінювати окислювальні об'єми між тарілками колони, залишаючи загальний окислювальний об'єм постійним, при окислювальні об'єми необхідно змінювати в залежності від зміни складу газу по висоті колони.

Зміни абсорбційних об'ємів необхідно ув'язувати зі зміною окислювальних об'ємів. Аналіз абсорбційних процесів показав, що абсорбція оксидів нітрогену водними розчинами нітратної кислоти досить складний процес, пов'язаний не тільки з взаємодією оксидів з водою, але і з розкладанням утворюючих продуктів.

Кінетика абсорбції є об'єктом вивчення багатьох дослідників. Велика частина з них вважають, що процес абсорбції контролюється швидкістю дифузії оксиду нітрогену (IV) через плівку кислотного туману, яка утворюється на кордоні розділу газової і рідкої фаз.

В умовах кращого поглинання оксидів нітрогену при низькій температурі, прискорити розкладання азотистої кислоти в розчині можна інтенсивним перемішуванням. У цих умовах прискорюється виділення оксидів нітрогену (II) з рідкої фази і їх окислення.

Механізм абсорбції оксидів нітрогену і кислотоутворення – один з найважливіших питань наукового та прикладного значення. І, якщо механізм утворення азотної кислоти шляхом поглинання оксиду нітрогену (III), або газової суміші з рівних обсягів NO і NO₂ цілком встановлений, то механізм абсорбції в разі оксиду нітрогену (IV) є предметом дискусій.

Великі відомості з питання отримання азотної кислоти ще не дозволяють вичерпно оцінити роль дифузійних і кінетичних факторів в процесі абсорбції оксидів нітрогену, оскільки швидкість процесу повинна визначатися також гідродинамічними і апаратурними умовами.

Вплив тиску на процес абсорбції слід оцінювати спільно з процесом окислення оксидів нітрогену, особливо, в разі малих парціальних тисків, коли зміна останнього стає значним фактором в інтенсифікації процесу кислотоутворення.

Відомо про позитивний вплив підвищеного тиску на всі стадії процесу, в тому числі і на окислення оксиду нітрогену (II). Результати досліджень дозволяють зробити узагальнення - підвищення тиску інтенсифікує ріднофазні окислювальні процеси, оскільки при цьому зростає вміст кисню в розчині, і, як наслідок, отримує прискоренні процес окислення оксиду нітрогену (II), що виділяється в ході реакції [3], а також окислення систем HNO₂ · NO, HNO₃ · NO, що знаходяться в рідкій фазі.

Підвищений тиск сприятливо позначається на процесі абсорбції в цілому: так, збільшення тиску до 1,5 – 2 МПа призводить до утворення азотної кислоти масової частки 65-68 %.

Для системи АК-72 були проведені розрахунки для абсорбційної колони. Абсорбційна колона діаметром 4 м, число тарілок 45.

На рис. 1 наведена залежність вмісту нітратної кислоти по тарілках абсорбційної колони.

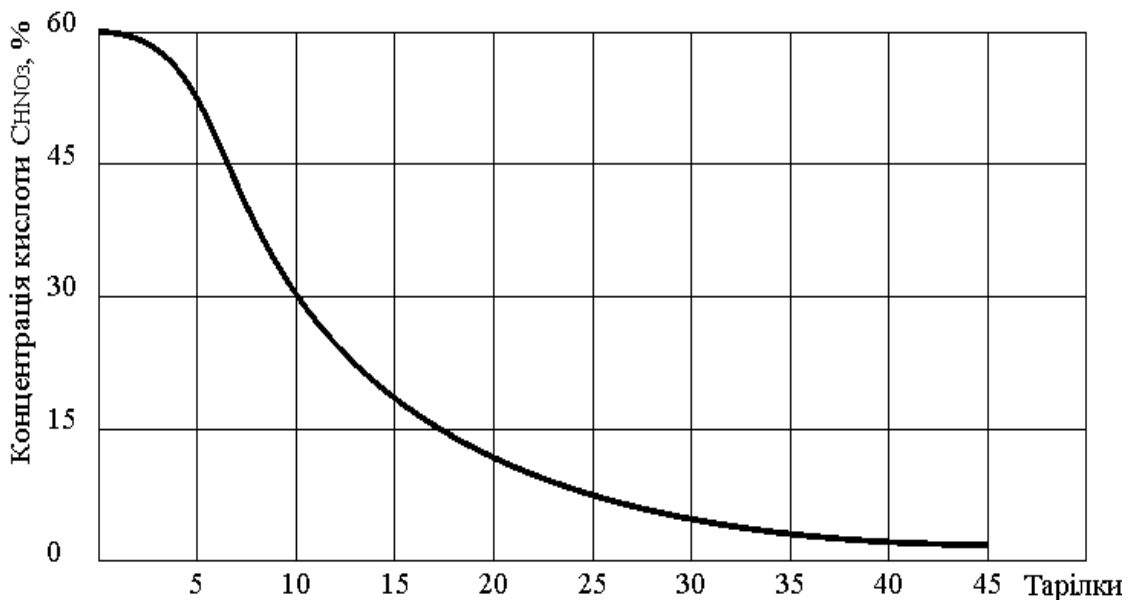
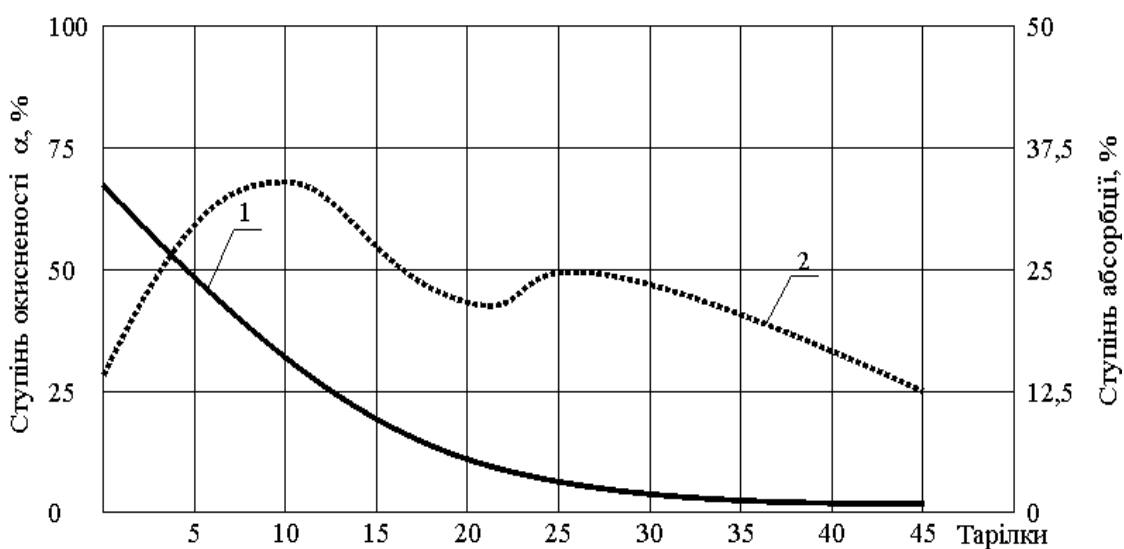


Рисунок 1 – Залежність концентрації нітратної кислоти по тарілках абсорбційної колони.

Як видно із рис. 1 з 45 тарілки до 25 тарілки абсорбція NO_x змінюється повільно.

На рис. 2 наведені залежності ступеня окиснення і ступеня абсорбції NO_x по тарілках абсорбційної колони.



1 – ступінь окисненості

2 – ступінь абсорбції

Рисунок 2 – Залежності ступеня окисненості і ступеня абсорбції NO_x по тарілках абсорбційної колони.

Як видно із рисунку 2 ступінь абсорбції з 15 по 25 тарілки знижується, а потім знову зростає.

В той же час ступінь окислення NO знижується постійно, але на тарілках з 30 по 45 ступінь окислення практично знижується до мінімуму.

З рисунку 2 також видно, що на початку процесу абсорбція відстає від окислення, а в кінці, навпаки, окислення починає відставати від абсорбції. Найважливішими є процеси, що протікають у верхній частині колони, так як у нижній частині (до 15-17 тарілки) поглинання і окиснення є досить високими. Тобто, можна стверджувати, що основні зміни потрібно робити у верхній частині для зниження концентрації оксидів у скидних газах.

Основними факторами, що зумовлюють представлені процеси є:

- концентрація кислоти в рідкій фазі;
- температура на тарілках;
- величина поверхні зіткнення;
- концентрація оксидів нітрогену і кисню;
- тиск в апараті;
- швидкість газів.

Змінювати тиск і концентрацію реагентів, що надходять в апарат на промислових абсорбційних установках дуже складно – ці параметри пов'язані з параметрами попередньої виробничої стадії відділення конверсії аміаку. Якщо прийняти незмінними висоту і діаметр абсорбційної колони, то для підвищення ефективності роботи апарату залишаються концентрація кисню та зміна часу контакту у процесах абсорбції і окислення.

У найбільш активній частині колони температурний режим підтримують за рахунок теплообмінних елементів на тарілках, тоді як у верхній частині температура змінюється довільно і залежить в основному від температури води, що подають на зрошення. Підтримання температури води на мінімально можливому рівні також може забезпечити підвищення ефективності процесів абсорбції. Доцільність такого рішення залежить від способів отримання холодної води і може бути визначена тільки точними розрахунками.

Використання чистого кисню для підвищення ступеню окислення оксиду NO у верхній частині колони недоцільне через досить високі економічні витрати на кисень та через низьку ефективність процесу – у верхній частині занадто низька концентрація реагентів.

Збільшення висоти поглинаючого шару рідини обмежене гідродинамічними параметрами. Також на гідродинамічний режим впливає і кількість тарілок.

Таким чином найбільш вільним параметром для оптимізації роботи абсорбційної колони можна вважати окислювальні об'єми та у деякій мірі абсорбційні об'єми.

Висновки. Можна вважати, що для інтенсифікації процесу абсорбції NO_x в абсорбційній колоні необхідно змінювати окислювальні і абсорбційні об'єми по висоті абсорбційної колони. Спочатку процесу при збільшенні окислювального об'єму швидкість поглинання NO_x буде збільшуватися. В кінці процесу необхідно зменшувати окислювальний об'єм. З огляду на зміни окислювального об'єму необхідно змінювати і абсорбційний об'єм для збереження загальної висоти колони. Також потрібно визначитись із джерелами отримання води із температурою близькою до 0-5 °C

Однак, остаточні технічні рішення необхідно прийняти після математичного моделювання процесу абсорбції NO_x.

Література

1. Атрощенко В.И. Окисление окиси азота кислородом в растворах азотной кислоты / В.И. Атрощенко, А.В. Шапка, А.Н. Цейтлин // Химическая промышленность. – 1969. - № 1. – С. 37-38.
2. Терещенко Л.Я. К вопросу о расчете условий равновесия и процессов взаимодействия окислов азота с растворами азотной кислоты / Л.Я. Терещенко, В.П. Панов, М.Е. Позин // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45. - № 1. – С. 189-192.
3. Шапка А.В. Исследование процесса окисления окиси азота кислородом в жидкой фазе в растворах азотной кислоты: дис. канд. техн. наук: 05. 17. 01 / А.В. Шапка. – Харьков, 1968. – 135 с.
4. Бочарова В.П. Исследование взаимодействия окислов азота с водными растворами азотной кислоты под давлением: автореф. дис. канд. техн. наук: 08.01.00 / В.П. Бочарова. – Харьков. – 1970. – 22 с.
5. Ворожбян М.И. Окислительные и абсорбционные процессы в технологии азотной кислоты: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.17.01 / М.И. Ворожбян. – Харьков, 2002. – 33 с.
6. Bodenstern M. Bildung und Zerlegung von Stickstoffoxyd / Z. Phys. Chem. – 1922. – Vol. 100. – P. 63-72.
7. Атрощенко В.И. Технология азотной кислоты / В.И.Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
8. Конвисар Л.В. Исследование абсорбции окислов азота в процессе производства азотной кислоты под давлением до 40 атм : дис. канд. техн. наук: 05.17.01 / Л.В. Конвисар – Харьков, ХПИ, 1969. – 165 с.
9. Конвисар Л.В. Абсорбция окислов азота растворами азотной кислоты под давлением / Л.В. Конвисар, В.И. Конвисар // Кинетика абсорбционных процессов. Под ред. акад. В.И. Атрощенко – Харьков: Вища школа, 1976. – 176 с.
10. Панов В.П. Разработка теоретических основ и технологического оформления новых методов интенсификации процессов переработки нитрозных газов: дис. докт. техн. наук: 08.01.00 / В.П. Панов – Л., 1981. – 350 с.
11. Ворожбян М.І. Вплив гетерогенних умов на окислювальні процеси в технології азотної кислоти / М.І. Ворожбян, О.Я.Лобойко, О.В. Кобзєв // Хімічна промисловість України. – 2001. - № 4(45). – С. 36-39.

Bibliography (transliterated)

1. Atroshchenko V.Y. Okyslenye okysy azota kyslorodom v rastvorakh azotnoi kysloti / V.Y. Atroshchenko, A.V. Shapka, A.N. Tseitlyn // Khymycheskaia promishlennost. – 1969. - № 1. – S. 37-38.
2. Tereshchenko L.Ia. K voprosu o raschete uslovyi ravnovesyia y protsessov vzaemodeistvyia okyslov azota s rastvoramy azotnoi kysloti / L.Ia. Tereshchenko, V.P. Panov, M.E. Pozyn // Zhurnal prykladnoi khymyy. – 1972. – Т. 45. - № 1. – S. 189-192.
3. Shapka A.V. Yssledovanye protsessa okyslenyia okysy azota kyslorodom v zhydkoi faze v rastvorakh azotnoi kysloti: dys. kand. tekhn. nauk: 05. 17. 01 / A.V. Shapka. – Kharkov, 1968. – 135 s.

4. Bocharova V.P. Yssledovanye vzaymodeistviya okyslov azota s vodnimy rastvoramy azotnoi kysloti pod davlenyem: avtoref. dys. kand. tekhn. nauk: 08.01.00 / V.P. Bocharova. – Kharkov. – 1970. – 22 s.
5. Vorozhbyian M.Y. Okyslytelnie y absorbtsonnie protsessi v tekhnolohyy azotnoi kysloti: avtoref. dys. dokt. tekhn. nauk: 05.17.01/M.Y. Vorozhbyian. – Kharkov, 2002. – 33 s.
6. Bodenstein M. Bildung und Zerlegung von Stickstoffoxyd / Z. Phus. Chem. – 1922. – Vol. 100. – S. 63-72.
7. Atroshchenko V.Y., Karhyn S.Y. Tekhnolohyia azotnoi kysloti. – M.: Khymyia, 1970. – 496 s.
8. Konvysar L.V. Yssledovanye absorbtssy okyslov azota v protsesse proyzvodstva azotnoi kysloti pod davlenyem do 40 atm. // Kand. dys. – Kharkov, KhPY, 1969. – 165 s.
9. Konvysar L.V., Konvysar V.Y. Absorbtsyia okyslov azota rastvoramy azotnoi kysloti pod davlenyem // Kynetyka absorbtsonnykh protsessov. Pod red. akad. V.Y. Atroshchenko – Kharkov: Vyshcha shkola, 1976. – 176 s.
10. Panov V.P. Razrabotka teoretycheskykh osnov y tekhnolohycheskoho oformlenyia novikh metodov yntensyfykatsyy protsessov pererabotky nytroznikh hazov: dys. dokt. tekhn. nauk: 08.01.00 / V.P. Panov – L., 1981. – 350 s.
11. Vorozhbiiian M.I. Vplyv heterohennykh umov na okysliuvalni protsesy v tekhnolohii azotnoi kysloty / M.I. Vorozhbiiian, O.Ia.Loboiko, O.V. Kobziev // Khimichna promysl – 2001. - № 4(45). – S. 36-39.

УДК 661.56

Пугановский О.В., Подустов М.А., Дзевочко А.М., Шутинский А.Г., Печенко Т.И.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО И АБСОРБЦИОННОГО ОБЪЕМОМ НА ПРОЦЕСС АБСОРБЦИИ NO_x В ТЕХНОЛОГИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Проведен анализ влияния окислительного и абсорбционного объемов на процесс абсорбции оксидов азота в технологии азотной кислоты. Показано, что для интенсификации абсорбции оксидов азота необходимо изменять окислительный и абсорбционный объемы по высоте абсорбционной колонны.

УДК 661.56

Puhanovskyi O.V., Podustov M.O., Dzevochko O.M., Shutynskyi O.H., Pechenko T.Y.

TO DETERMINE THE INFLUENCE OF OXIDATION AND ABSORPTION VOLUMES FOR THE ABSORPTION PROCESS OF NO_x IN THE TECHNOLOGY OF NITRIC ACID

The influence of the oxidation and absorption volumes for the absorption process of nitrogen oxides in the technology of nitric acid. It is shown that in order to intensify the absorption of nitrogen oxides is necessary to change the oxidation and absorption volumes for the absorption column height.