

УДК 661.98+66.071.7

А. И. Ершов, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
А. П. Голдар, кандидат технических наук (БГТУ);
А. Е. Рабко, кандидат технических наук (БГТУ)

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА СЕЛЕКТИВНЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

Одной из важнейших проблем при охране окружающей среды является защита воздушного бассейна от выбросов в атмосферу вредных веществ, включая и оксиды азота на предприятиях связанного азота. В данной статье дается анализ негативных факторов применения очистки отходящих газов в производстве азотной кислоты каталитическим восстановлением NO_x с использованием аммиака и приводятся результаты опытно-промышленных исследований абсорбционного способа очистки селективным поглотителем трибутилфосфатом с применением более совершенных контактных устройств барботажно-прямоточного принципа действия.

One of the most burning problems within the environment preservation is the protection of urban-industrial surrounding from atmospheric emission of harmful substances including the nitric oxide on the factories of fixed nitrogen. In this article the analysis of negative factors of used cleaning the effluent gases in the production of nitric acid by catalytic reduction of NO_x is given, and the results of experimental-industrial investigations by the absorptive method of cleaning selective absorber TBF with contemporary contact devices are cited.

Введение. В первом сообщении по данной тематике [1] были отмечены негативные стороны очистки газов от оксидов азота в современных производствах каталитическим восстановлением и обоснована необходимость проведения исследований абсорбционного способа очистки с применением селективных поглотителей, способных к регенерации и многократному использованию.

Там же по результатам сравнительных испытаний различных контактных устройств авторами установлена наиболее эффективная конструкция барботажно-прямоточной тарелки для этих целей, с применением которой и проводилось как первоначальное изучение закономерностей процесса абсорбции NO_x кислым раствором пятиоксида ванадия, так и последующее с применением трибутилфосфата (ТБФ) на опытно-промышленной установке ОАО «Гродно Азот». Устройство ее и методика проведения опытов описаны в [1].

Основная часть. В отличие от суспензии пентооксида ванадия, ТБФ абсорбирует в основном диоксид азота. В литературе имеются краткие сведения о кинетике процесса, полученные в лабораторных условиях [2, 3] на ситчатых тарелках и в трубах с орошаемыми стенками, однако объем информации не вполне достаточный для полноценной технико-экономической оценки применения поглотителя в реальных условиях. К тому же ранее [1] приводились данные сравнительных испытаний, согласно которым ситчатые тарелки менее эффективны при абсорбции NO_x , чем другие типы тарелок.

Настоящие исследования выполнены в опытно-промышленной колонне $\phi 290$ мм, со-

держщей барботажно-прямоточную ступень контакта, и, по нашему мнению, представляют практический интерес.

Жидкая фаза анализировалась у входа и выхода из аппарата на общую кислотность титрованием. При этом применялся метод прямого титрования ТБФ щелочью и обратного титрования остатка щелочи кислотой.

Оба метода предварительно проверялись на точность при использовании технического ТБФ с содержанием воды (по Фишеру) 1,21 мас. %.

Исходную концентрацию NO_x в ТБФ получали внедрением в раствор навески жидкой N_2O_4 . При обратном титровании содержание окислов азота в пересчете на NO_2 определяли по формуле

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{46(V_1N_1 - V_2N_2)}{V_n}, \quad (1)$$

где C_{NO_2} – содержание окислов в ТБФ, г/л; V_1 и N_1 – соответственно количество и нормальность NaOH , идущей на экстракцию, мл; V_2 и N_2 – соответственно количество и нормальность H_2SO_4 , пошедшее на титрование избытка щелочи, мл; V_n – объем пробы ТБФ, мл.

Полученные и рассчитанные величины сведены в таблицу.

Как показали результаты анализа, при встряхивании пробы раствора щелочи с ТБФ в течение 45 мин, экстракция идет достаточно полно и погрешности в определении NO_x составили 6–8% при содержании NO_x до 16 г/л и 9–13% при содержании в пробе 50–80 г/л. С достаточной точностью эту методику можно применять для анализа ТБФ на общую кислотность при содержании NO_x до 20–30 г/л.

Определение общей кислотности ТБФ методом обратного титрования

Объем раствора ТБФ, мл	Масса навески N_2O_4 , г	Приготовленная концентрация NO_x в ТБФ, г/л	Объем 0,1 н. $NaOH$, мл	Объем пробы ТБФ, мл	Титр 0,1 н. H_2SO_4 , мл	Определенная концентрация NO_2 в ТБФ, г/л	Отклонение, %
100	0,6171	6,171	20	5,0	13,70	5,790	-6,17
100	0,6311	26,311	20	5,0	13,35	6,118	-3,06
100	1,1945	11,945	20	5,0	7,80	11,224	-6,04
50	0,1278	14,556	20	5,0	6,30	12,420	-14,60
100	1,5692	15,692	20	5,0	4,05	14,527	-7,40
100	1,5692	15,692	30	5,0	13,65	14,890	-5,10
50	2,9261	58,520	60	5,0	3,35	52,160	-11,20
50	3,2035	64,000	100	5,0	45,10	50,500	-21,00
50	3,1105	67,210	100	5,0	38,60	56,480	-9,20
50	3,6453	72,900	100	5,0	27,80	66,420	-8,87
50	3,9273	78,540	100	5,0	23,30	69,860	-11,00
50	3,8779	77,560	100	5,0	26,90	67,250	-13,20

Метод прямого титрования ТБФ щелочью оказался непригодным из-за низкой точности и плохой воспроизводимости результатов.

Барботажно-прямоточная тарелка испытывалась с циркуляцией жидкости на ступени контакта.

Во время испытаний концентрация оксидов азота на входе в аппарат составляла 0,27–0,35 об. %, а степень окисленности $\alpha \approx 38,4$. Установка работала под давлением 0,27–0,28 МПа. Температура процесса поддерживалась в пределах 25–30°C. Все результаты получены при использовании технического трибутилфосфата без какой-либо подготовки (осушка, нейтрализация и т.п.) при начальном содержании в нем оксидов азота практически равном нулю. Эффективность процесса абсорбции оценивалась по степени очистки газа на тарелке, определяемой отдельно для оксида и диоксида азота по формуле [1]

$$\varepsilon_{NO, NO_2} = \frac{P_{NO, NO_2}^H - P_{NO, NO_2}^K}{P_{NO, NO_2}^H} \cdot 100, \% \quad (2)$$

где P – парциальное давление извлекаемого компонента, Па. Индексы «н» и «к» означают принадлежность величин соответственно к входу и выходу из установки, а индексы NO и NO_2 указывают на компонент газовой смеси. Скорость газа отнесена к полному сечению аппарата и приведена к скорости воздуха для нормальных условий.

Более объективной оценкой эффективности процесса могла быть степень приближения системы NO_x – ТБФ к равновесию (к.п.д. тарелок). К сожалению, имеющиеся в литературе сведения по равновесию [2, 3] противоречивы и на данном этапе мы отказались от определения к.п.д. тарелки.

Результаты исследований приведены на рис. 1–3.

Степень очистки газа от NO_2 практически не зависит от весового соотношения фаз (рис. 1), что является характерным признаком систем с лимитирующим диффузионным сопротивлением со стороны газовой фазы. Показатель степени при L/G в данном случае равен 0,05 для всех скоростей газа.

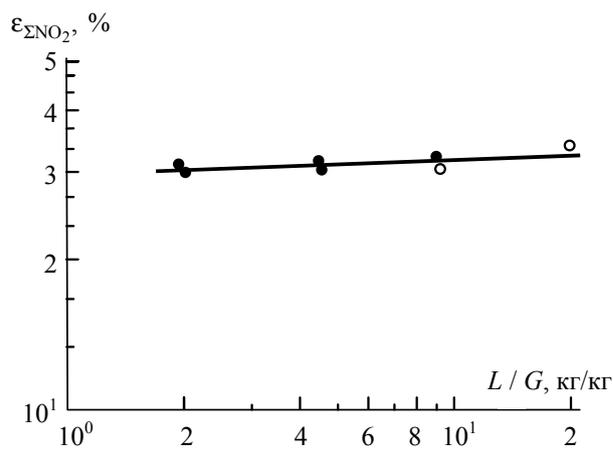


Рис. 1. Зависимость степени абсорбции NO_2 от весового соотношения фаз в аппарате при $w = 1,73$ м/с

Значительно сложнее зависимость степени абсорбции NO_2 от скорости газа в аппарате (рис. 2). Такой вид зависимости определяется сменой гидродинамических режимов работы тарелки, что подробно обсуждено в [1]. Поскольку характер изменения кривых не идентичен, то это свидетельствует о различной взаимной растворимости оксидов азота в абсорбентах и их отличительных физических свойствах, которые сдвигают границы скоростей газа, соответствующие наступлению того или иного режима.

Математическая обработка результатов позволила получить эмпирические зависимости для расчета степени очистки газа на ступени:

$$\varepsilon_{\text{NO}_2} = 376,88W^{3,7} e^{-2,57W} \left(\frac{L}{G}\right)^{0,05} \quad (3)$$

в диапазоне изменения скорости газа $0,7 \leq W < 2,3$;

$$\varepsilon_{\text{NO}_2} = 9,6W^{-6,2} e^{2,61W} \left(\frac{L}{G}\right)^{0,05} \quad (4)$$

в диапазоне изменения скорости газа $2,3 \leq W \leq 2,8$, где $\varepsilon_{\text{NO}_2}$ выражено в %, W – м/с, L / G – кг/кг.

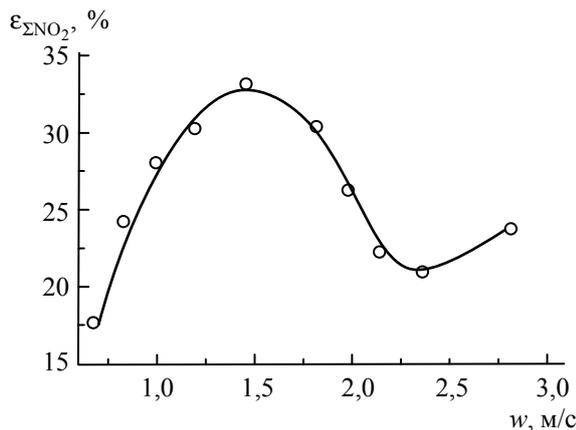


Рис. 2. Зависимость степени абсорбции NO_2 от скорости газа в аппарате при $L / G = 0,5$ кг/кг

В литературных источниках [2, 3] указывается, что наряду с абсорбцией NO_2 , ТБФ абсорбирует и NO , причем в больших количествах. Считается, что NO поглощается в виде эквимольной смеси N_2O_3 . По нашим данным (рис. 3) степень очистки газа от NO находилась на уровне 3% и не зависела от скорости газа в аппарате.

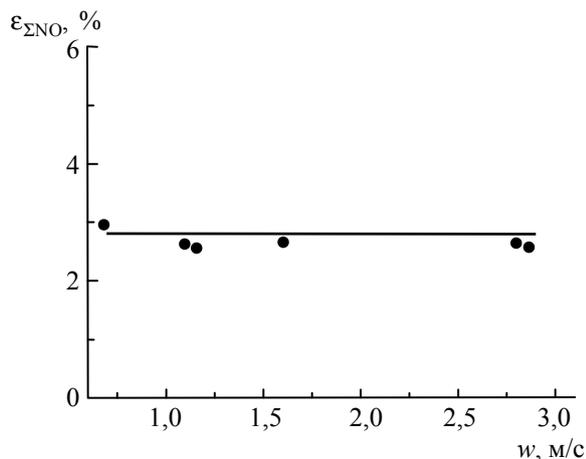


Рис. 3. Зависимость степени абсорбции NO от скорости газа в аппарате при $L / G = 0,5$ кг/кг

Видимо процесс абсорбции оксида азота в значительной степени зависит от его концентрации в газе и от рабочего давления, чем и объясняется различие наших результатов и других исследователей, которые получены при более высоких давлениях и концентрациях окислов азота в исходном газе.

В практических расчетах эффективности процесса абсорбции NO_x трибутилфосфатом вкладом очистки газа от NO в общую степень очистки можно пренебрегать. Однако факт растворения NO в ТБФ необходимо количественно учитывать при регенерации поглотителя.

Закключение. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кинетика абсорбции NO_2 трибутилфосфатом соответствует характерным признакам поглощения среднерастворимого газа.

Совместно с абсорбцией окислов азота ТБФ проводилась термическая и щелочная регенерация. Согласно проведенным опытам при температуре 102°C происходит десорбция NO_2 . Наряду с этим ТБФ испаряется и частично разлагается, что является существенным недостатком поглотителя. Кроме того, полностью регенерировать поглотитель не удается и в нем постепенно повышается общая кислотность. Щелочная регенерация дает возможность практически полностью избавиться от растворенных в ТБФ соединений азота. Поэтому вопрос о возможности промышленного применения ТБФ в качестве селективного регенерируемого поглотителя NO_x может быть окончательно решен после исследования закономерностей, связанных с его регенерацией и доокислением окиси азота перед абсорбцией.

Литература

1. Ершов, А. И. Опытнo-промышленные исследования абсорбции оксидов азота селективными поглотителями / А. И. Ершов, А. П. Голдар // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 137–140.
2. Белова, Н. П. Исследование процесса поглощения окислов азота органическими поглотителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. П. Белова. – М., 1979. – 16 с.
3. Булат, Е. А. Абсорбция оксидов азота трибутилфосфатом под давлением: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е. А. Булат. – Харьков, 1983. – 21 с.

Поступила 03.03.2011