

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АБСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА СЕЛЕКТИВНЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

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 with contemporary contact devices are cited.

Введение. Очистка газов от оксидов азота на ряде предприятий связанного азота осуществляется преимущественно каталитическим восстановлением их до азота и воды или до азота, воды и CO_2 [1]. В агрегатах производства азотной кислоты под давлением 3,5 атм (3545,5 КПа) в качестве газа восстановителя используется аммиак. Применение каталитической очистки позволило снизить концентрации оксидов азота в выхлопных газах до санитарных норм. Однако в процессе эксплуатации установок выявлено и ряд недостатков данного способа, к числу которых относятся: безвозвратная потеря связанного в оксиды и аммиак азота, необходимость дозировки избыточного против стехиометрии количества газа-восстановителя для достижения регламентированных концентраций NO_x в отходящих газах из-за отсутствия на предприятиях надежных приборов для непрерывного (или хотя бы нетрудоемкого оперативного периодического) контроля содержания оксидов азота, а также неизбежность образования нитрит-нитратных солей в газе при снижении его температуры. Последнее ведет к отложению солей в аппаратах, газоходах и снижает безопасность проведения процессов.

Вышеуказанные недостатки каталитической очистки и тенденция к созданию безотходных технологий требуют дальнейшего совершенствования способов очистки газов от оксидов азота.

Основная часть. По заключению специалистов [1] весьма перспективно извлечение NO_x из отходящих газов жидкими селективными поглотителями с возможностью их последующей регенерации и многократного использования в цикле. В свою очередь обеспечение хороших технико-экономических показателей абсорбционного способа очистки невозможно без совершенного аппаратного оформления процесса. Поэтому авторами на первоначальной стадии были проведены сравнительные исследования скоростных прямоточных контактных устройств (рис. 1) при абсорбции оксидов азота водой и разбавленной азотной кислотой.

Полученные результаты [2] показали значительное преимущество по эффективности массообмена и производительности барботажно-прямоточных конструкций (рис. 1, в) в сравне-

нии с прямоточно-центробежными (рис. 1, а, б) и типовыми ситчатыми тарелками, что дало основание рекомендовать их для дальнейших сравнительных исследований при абсорбции оксидов азота селективными поглотителями, в том числе: растворами V_2O_5 в азотной кислоте, Fe_2SO_4 и трибутилфосфата (ТБФ) в воде.

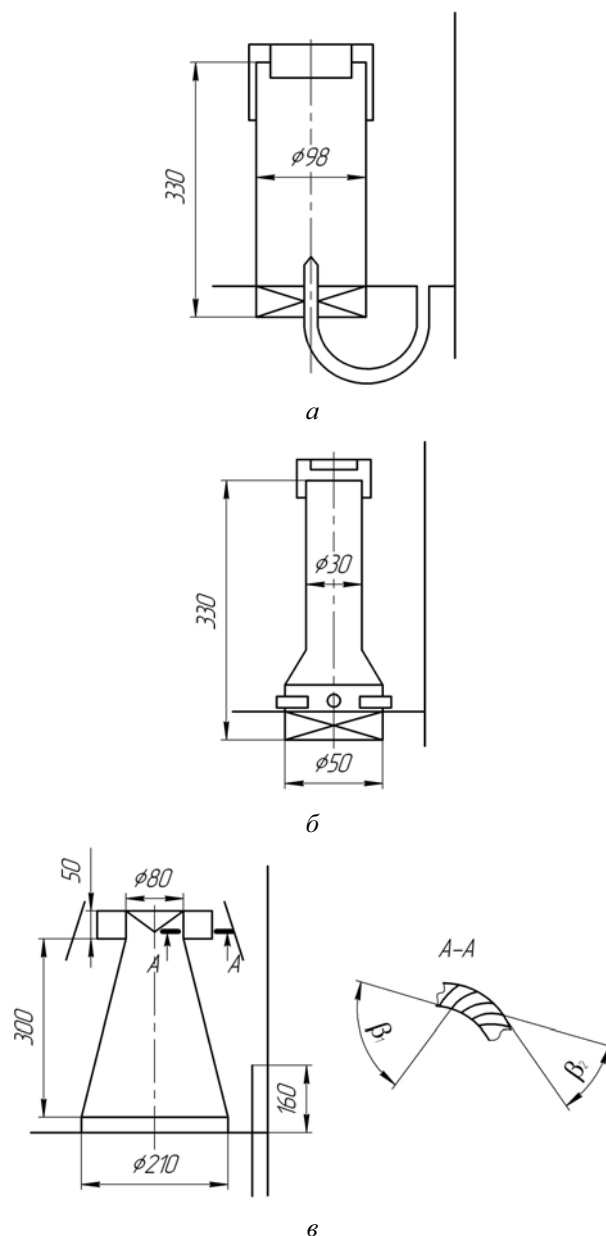


Рис. 1. Прямоточные контактные устройства

Исследования проведены в промышленных условиях на специальной экспериментальной установке, работающей параллельно с действующим агрегатом производства слабой азотной кислоты «ГродноАзот» (рис. 2) и включающей в себя опытную абсорбционную колонку 2 диаметром 290 мм, напорную емкость 3, теплообменник типа «труба в трубе» 4, насос 5, сборник 6, десорбер 7, расходомеры для жидкости 8 и газа 9, запорную и регулируемую арматуру. Во время испытаний в опытной колонке устанавливалось от одной до пяти барботажно-прямоточных контактных тарелок (рис. 3) с различным соотношением геометрических размеров (табл. 1). Десорбер 7 был снабжен змеевиковым теплообменником с возможностью подвода к нему насыщен-

ного пара и оборотной воды. Схема подключения экспериментальной установки к промышленному абсорберу 1 позволяла работать как на нитрозных, так и на «хвостовых» газах под избыточным давлением в изотермических условиях.

При проведении испытаний приготовленный в сборнике 6 абсорбент насосом 5 вначале подавался в десорбер 7, где доводился до температуры поступающего на абсорбцию газа и затем закачивался в напорную емкость 3, откуда самотеком стекал в экспериментальную (испытываемую) колонку 2. Корректировка температуры поглотителя, поступающего на абсорбцию, производилась с помощью теплообменника 4. Насыщенный в зоне контакта оксидами азота поглотитель направлялся в мерный сборник 6, а потом в десорбер 7.

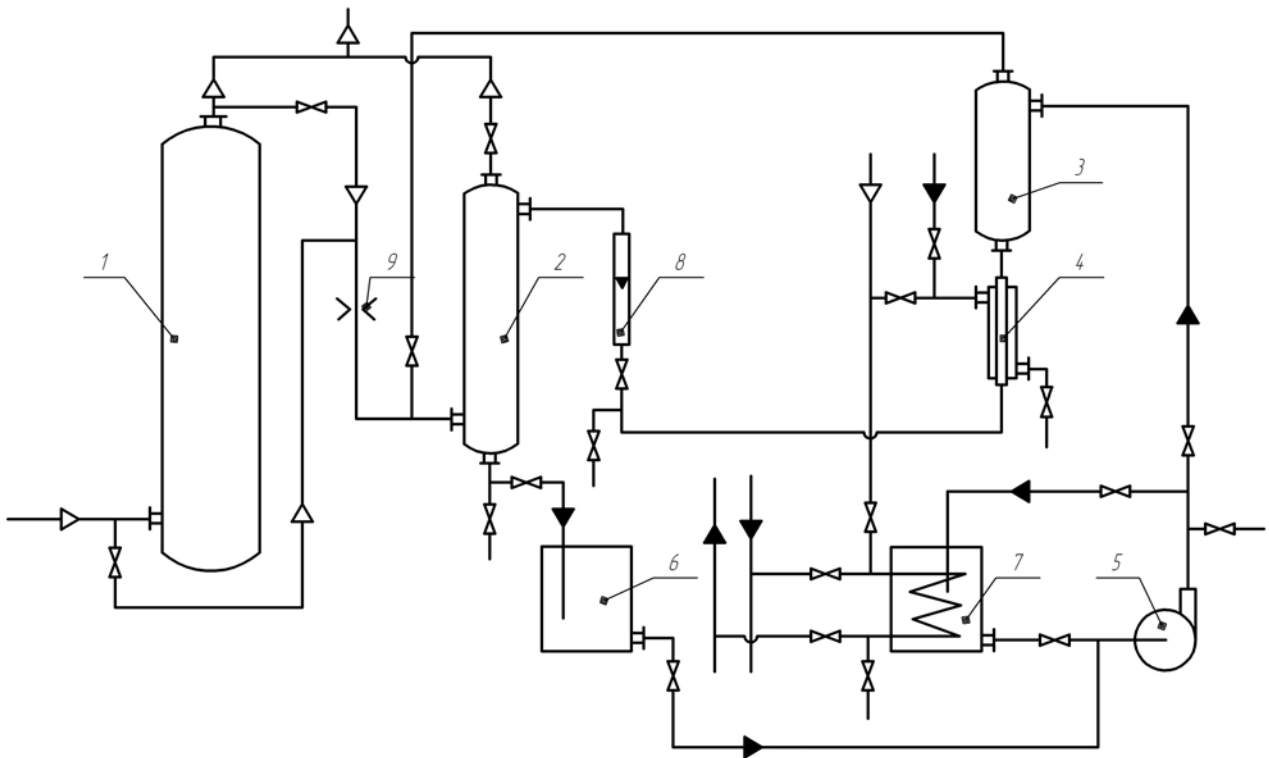


Рис. 2. Схема опытно-промышленной установки

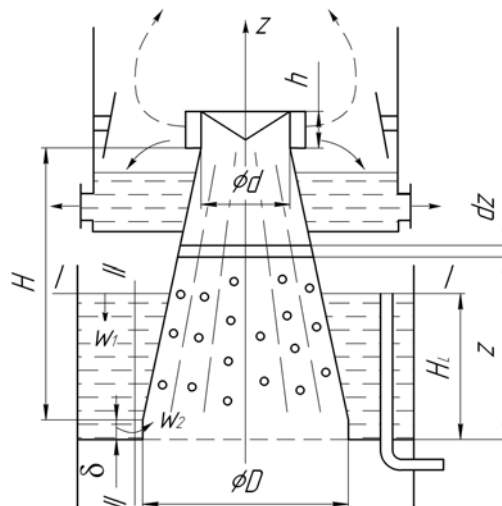


Рис. 3. Схема контактного устройства

Размеры исследованных моделей

Параметры моделей, м	№ модели контактного устройства								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d	0,09	0,09	0,09	0,09	0,091	0,09	0,091	0,140	0,115
H	0,30	0,30	0,30	0,60	0,603	0,45	0,301	0,301	0,301
h	0,10	0,05	0,08	0,10	0,075	0,10	0,075	0,077	0,076

Анализ газа на входе и выходе исследуемой колонки осуществлялся с помощью спектрофотометра СФ-26, который был снабжен специальной проточной кюветой, представляющей собой цилиндр из нержавеющей стали, закрытый по торцам кварцевыми стеклами. К месту нахождения прибора подведены термостатированные трубки и время прохождения анализируемого газа до него от абсорбционной колонки составляло 2–3 с. Такая методика позволяла контролировать стационарность протекания процесса абсорбции и определять отдельно конкретные значения концентраций NO_x в любой момент времени. Чувствительность определения составляла для NO_x – 0,002% об., для NO_{x2} – 0,001% об.

Обзор литературных источников [1, 3] и обсуждения со специалистами в области газоочистки привели авторов к выводу о возможности использования суспензии V_2O_5 в 20–30%-ной азотной кислоте в качестве регенерируемого абсорбента. В результате поглощения моно- и диоксида азота образуется нитрат ванадия $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$, который относительно легко разлагается с выделением $(\text{NO}_3)_2$ при нагревании до 100–105°C.

Во время опытно-промышленных испытаний суспензия приготавливалась из расчета 15–25 кг VO_5 марки «ч» в 400 л раствора азотной кислоты. Концентрация азотной кислоты в первых 10 опытах составляла ~23%, а в остальных – 31,6%. Твердая фаза путем перемешивания легко распределялась во всем объеме жидкости. Степень окисленности газа на входе установки равнялась 26–45%, а концентрация NO_x – 0,12–0,46%. В большинстве случаев концентрация равнялась 0,25% об.

До подачи орошения в колонку с помощью описанной выше методики определялась концентрация NO_x в газе на входе и выходе установки. Равенство показаний прибора СФ-26 свидетельствовало о готовности системы к работе. В дальнейшем при подаче орошения и выходе установки на режим газ непрерывно поступал на анализ и одновременно отбирались 2–3 пробы жидкости из куба колонки в специальную посуду, исключаящую дегазацию оксидов азота из раствора.

По результатам анализа газа и абсорбента (методом титрования) отдельно для каждого компонента устанавливалось абсолютное количество поглощенных NO_x и NO_{x2} :

$$\Delta G_{\text{NO}, \text{NO}_2} = G(y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{H}} - y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{K}}), \quad (1)$$

где G – расход газа, $\text{нм}^3/\text{с}$; $y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{H}}$ и $y_{\text{NO}, \text{NO}_2}^{\text{K}}$ – концентрации оксида и диоксида азота в газовой фазе.

Эффективность процесса абсорбции оценивалась по степени очистки газа $\varepsilon_{\text{NO}_x}$ и объемному коэффициенту массопередачи $K_{V_{\text{NO}_x}}$ в барботажно-прямоточной тарелке, определяемых следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{NO}_x} = \frac{y_{\text{NO}_x}^{\text{H}} - y_{\text{NO}_x}^{\text{K}}}{y_{\text{NO}_x}^{\text{H}}} 100, \% \quad (2)$$

$$K_{V_{\text{NO}_x}} = \frac{G \ln(1 - \varepsilon_{\text{NO}_x})}{22,4 V \Pi}, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}, \quad (3)$$

где y_{NO_x} – суммарная концентрация оксида и диоксида азота, %; V – объем контактной камеры тарелки, м^3 ; Π – абсолютное давление в установке, атм.

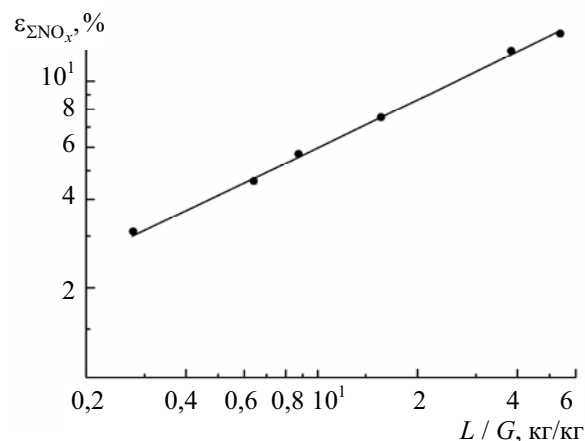


Рис. 4. График зависимости степени очистки газа от весового соотношения фаз

Как следует из полученных результатов, все точки зависимости $\varepsilon_{\text{NO}_x}$ от весового соотношения фаз L/G в логарифмических координатах укладываются на прямую. Такая зависимость на рис. 4 приведена для скорости газа в полном сечении – 1,7 м/с. Для других скоростей после обработки опытных данных получено эмпирическое уравнение

$$\varepsilon_{\text{NO}_x} = A \left(\frac{L}{G} \right)^m, \quad (4)$$

в котором показатель степени m и коэффициент A являются функциями скорости газа. Для отдельных интервалов скоростей A и m линейно зависят от w :

$$A = a_1 + v_1 w; \quad (5)$$

$$m = a_2 + v_2 w. \quad (6)$$

Значения коэффициентов a_1 , a_2 , v_1 и v_2 приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты обработки
экспериментальных данных**

Интервалы скоростей газа, м/с	a_1	v_1	a_2	v_2
0,7–1,2	2,75	3,28	0,67	-0,22
1,2–2,2	9,03	-1,99	0,12	0,24
2,2–2,8	1,14	1,57	1,60	-0,38

Объемный коэффициент массопередачи $K_{V_{NO_x}}$, характеризующий производительность единицы объема аппарата, растет во всем исследованном интервале скоростей газа (рис. 5). Только при $w \sim 2$ м/с функция $K_{V_{NO_x}} = f(w)$ имеет точку перегиба, что свидетельствует об изменении гидродинамического режима и условий взаимодействия фаз в контактном устройстве.

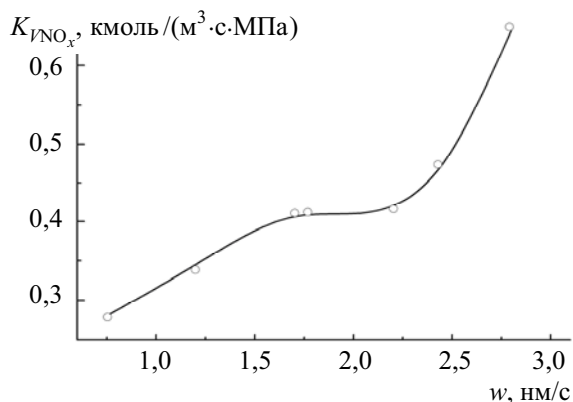


Рис. 5. График зависимости объемного коэффициента массопередачи от скорости газа в аппарате

Заключение. Результаты выполненных исследований позволили прежде всего установить оптимальные соотношения размеров барботаж-

но-прямоточных контактных устройств. Близкими к таковым оказались размеры модели № 9 (табл. 1).

Сравнение эффективности работы такой конструкции с ситчатой тарелкой по информации, приведенной в статье [3], показало, что коэффициенты массопередачи у опытной конструкции заметно превосходят типовую, а производительность единицы объема аппарата с барботажно-прямоточными тарелками в 2,5 раза выше, чем с ситчатыми.

Кроме исследований по абсорбции оксидов азота, проводились опыты и технологическая оценка использования поглотителя V_2O_5 в HNO_3 в промышленных условиях. Следует отметить, что абсорбент с начальным содержанием соли $C \cong 2,6$ г-ион V^{+4} /л многократно регенерировался кипячением при температуре $105^\circ C$. Степень регенерации его составляла более 70%.

Расчеты показывают, что для абсорбции оксидов азота из отходящих газов с начальной концентрацией $NO_x = 0,2\%$ об. и конечной – $0,01\%$ (при степени окисленности газа 30%) в производстве слабой азотной кислоты мощностью 230 тыс. т в год необходим расход такого поглотителя около $80 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Вопрос о возможности промышленного применения раствора V_2O_5 в азотной кислоте в качестве селективного поглотителя NO_x может быть окончательно решен после исследований закономерностей, связанных с его регенерацией как термическим, так и другими способами.

Литература

1. Бретшнайдер, Б. Охрана воздушного бассейна от загрязнений / Б. Бретшнайдер, И. Курфкорст. – Л.: Химия, 1989. – С. 269–275.
2. Ершов, А. И. Эффективность взаимодействия фаз в прямоточно-центробежных и барботажно-прямоточных контактных устройствах / А. И. Ершов, А. П. Голдар // Материалы Междунар. школы-семинара «Современные проблемы тепло- и массообмена в химической технологии». – Минск, 1986. – Ч. 2. – С. 19–25.
3. Санитарная очистка выхлопных нитрозных газов азотнокислотных производств кислотными растворами пентаоксида ванадия / В. Л. Погребная [и др.] // Изв. Северо-Кавказского науч. центра высш. шк. Сер. техн. наук. – 1975. – № 4. – С. 95–98.