

АБСОРБЦИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА РАСТВОРОМ NaOH В АППАРАТЕ С ПРЯМОТОЧНО-БАРБОТАЖНЫМИ ТАРЕЛКАМИ

Взаимодействие окислов азота с растворами щелочей протекает в две стадии. Вначале окислы растворяются в воде с образованием азотной и азотистой кислот. Затем последние диффундируют от границы раздела фаз и нейтрализуются щелочью [1]. Такая особенность процесса требует применения контактных устройств с интенсивным взаимодействием фаз.

Проведенные ранее исследования закономерностей массообмена при абсорбции окислов азота водными растворами азотной кислоты показали высокую эффективность прямоточно-барботажных контактных устройств [2]. Для практики представляет не меньший интерес абсорбция окислов азота водными растворами щелочей, в частности NaOH.

С этой целью нами проведены испытания в промышленных условиях на установке, работающей параллельно с действующим агрегатом производства слабой азотной кислоты. Описание опытной установки и ее технологическая характеристика изложены ранее [2].

Испытываемое барботажно-прямоточное контактное устройство включает перфорированное полотно с установленной над ним (с зазором) контактной камерой, состоящей из направляющего патрубка и сепарационной решетки типа беличьего колеса. Направляющий патрубок представляет усеченный конус высотой 300 мм с диаметром нижнего основания 210 мм.

При испытании газ непрерывно поступал в специальную газовую кювету спектрофотометра СФ-26. Определялись отдельно двуокись и окись азота на входе и выходе из установки. Жидкая фаза анализировалась на содержание NaOH прямым титрованием пробы соляной кислотой по метилоранжу. Предварительно в NaOH, также титрованием соляной кислотой, но по фенолфталеину определялось наличие соды. В дальнейшем это не производилось из-за ничтожного содержания соды в используемом NaOH.

Испытания велись под избыточным давлением $1,75 \pm 0,02$ ат при весовом соотношении фаз 0,3 кг/кг и концентрации NaOH в растворе 100–200 г/л.

Опытные данные обработаны и представлены в виде зависимостей степени очистки ϵ и объемных коэффициентов скорости абсорбции от скорости газа:

$$\epsilon_{\text{NO, NO}_2} = \frac{P_{\text{NO, NO}_2}^{\text{H}} - P_{\text{NO, NO}_2}^{\text{K}}}{P_{\text{NO, NO}_2}^{\text{H}}} 100\%,$$

где P — парциальное давление извлекаемого компонента. Здесь и далее индексы "н" и "к" указывают на принадлежность величин, соответственно, к входу и выходу из установки, а индексы NO и NO₂ — на компонент газовой смеси. Предполагая, что равновесные концентрации извлекаемых компонентов в жидкой фазе равны нулю, из основного уравнения массопередачи можно получить

$$K_{V\text{NO,NO}_2} = - \frac{G \ln(1 - \epsilon_{\text{NO,NO}_2})}{22,4 \cdot V \Pi},$$

где G — общий расход газа в аппарате; Π — абсолютное давление газа в установке (при испытаниях $\Pi = 2,75 \pm 0,02$ ата); V — объем контактной камеры ($V = 6,4 \cdot 10^{-3}$ м³).

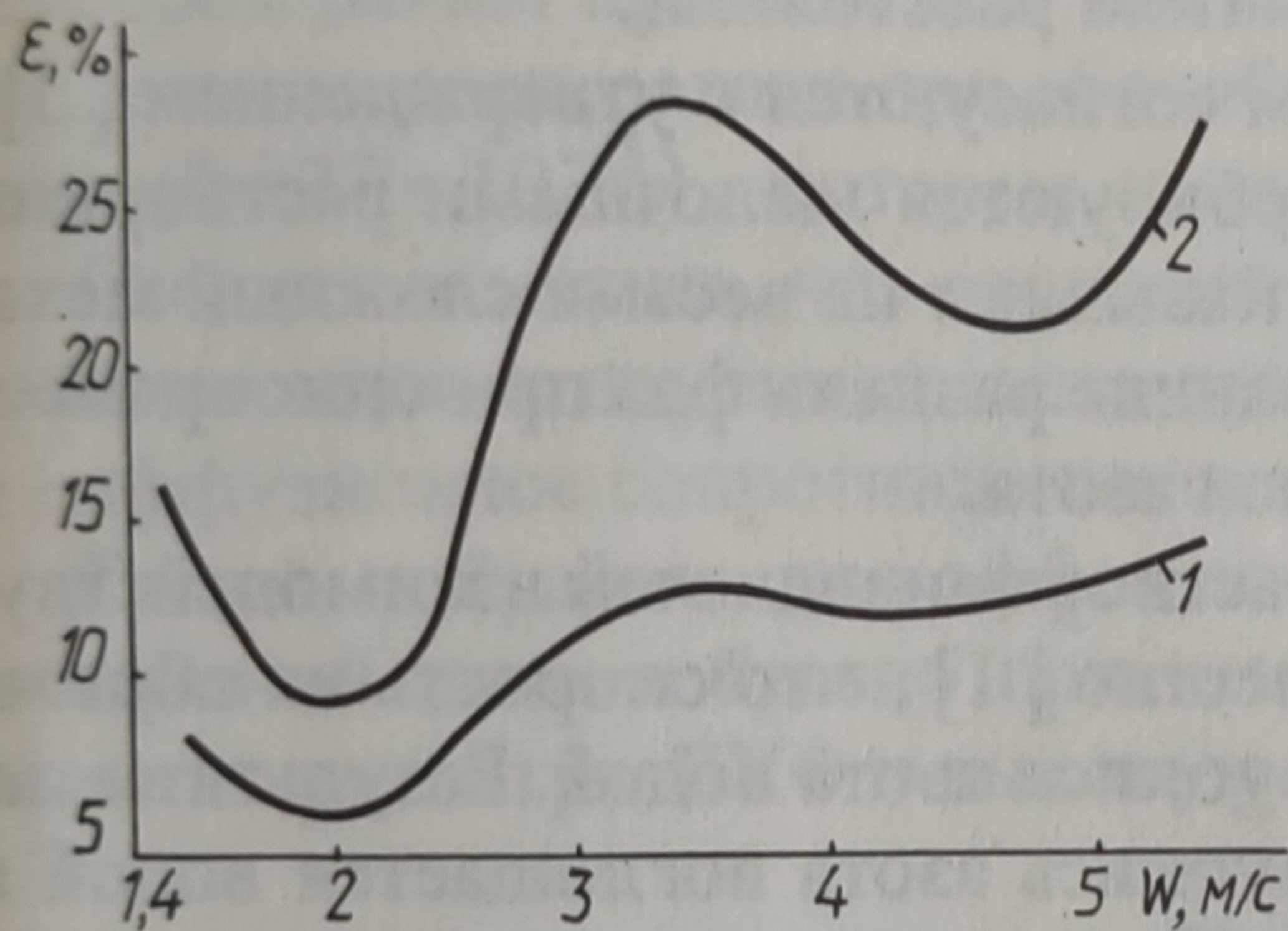


Рис. 1. Степень очистки газа от NO (1) и NO₂ (2) в зависимости от скорости газа. $\Pi = 2,75$ ата; $\alpha = 22\%$; $P_{\text{NO+NO}_2}^H = (6,0 \div 6,1) \cdot 10^{-3}$ ат.

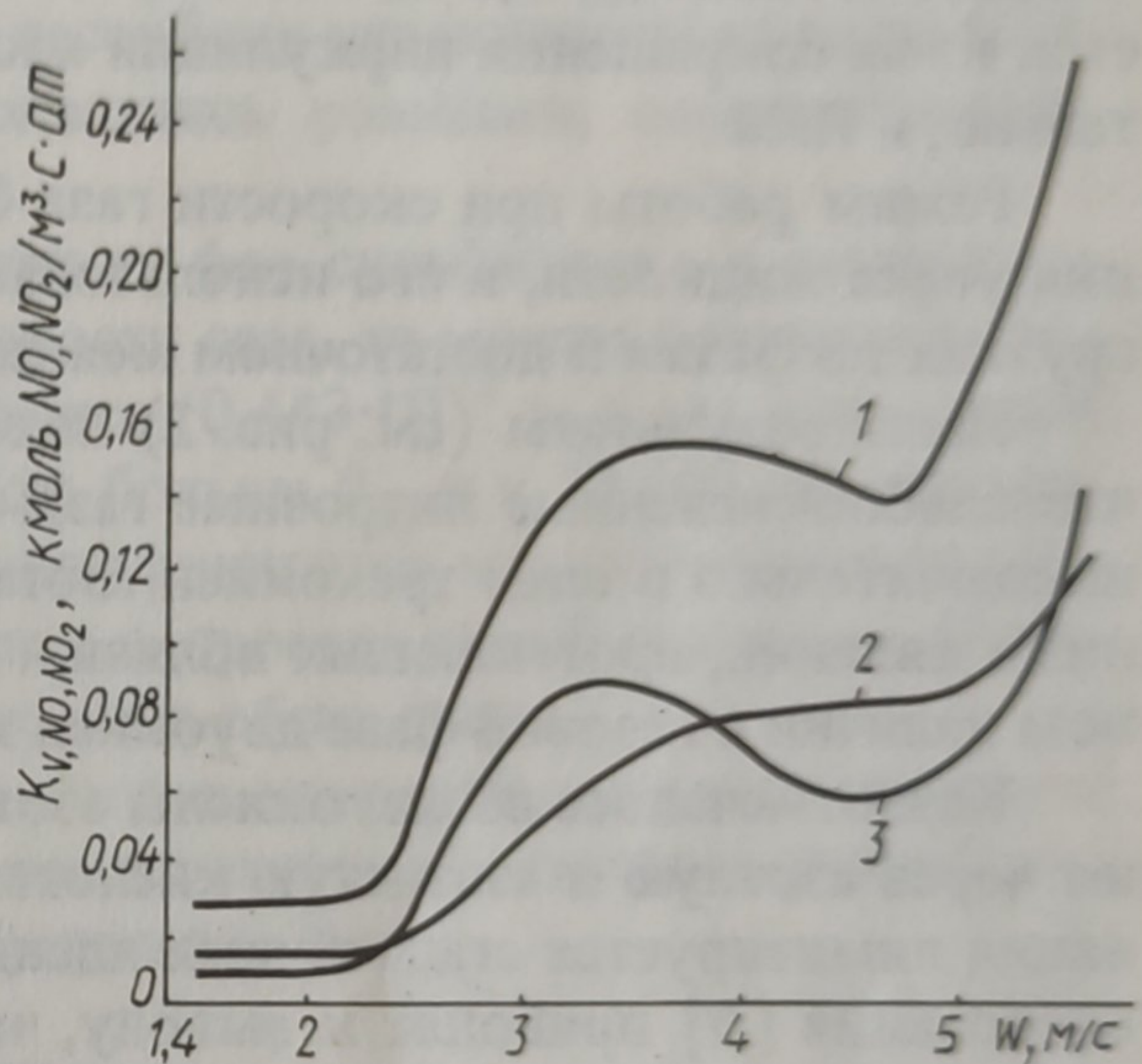


Рис. 2. Коэффициент скорости абсорбции в зависимости от скорости газа: 1 — суммарная скорость абсорбции NO₂ в виде N₂O₃ и N₂O₄ — $K_{V\text{NO}_2}$; 2 — скорость абсорбции NO — $K_{V\text{NO}}$; 3 — скорость абсорбции собственно NO₂, равная $K_{V\text{NO}_2} - K_{V\text{NO}}$; $\Pi = 2,75$ ата; $\alpha = 22\%$; $P_{\text{NO+NO}_2}^H = (6,0 \div 6,1) \cdot 10^{-3}$ ат.

Скорость газа отнесена к сечению нижнего основания направляющего патрубка и приведена к скорости воздуха для нормальных условий по равенству

$$\rho W^2 = \rho_p W_p^2,$$

где W и W_p — соответственно приведенная скорость и скорость газа плотностью ρ_p при рабочих давлении и температуре; ρ — плотность воздуха при нормальных условиях.

Зависимости степени очистки окиси и двуокиси азота (рис. 1) и скорости их абсорбции (рис. 2) от скорости газа имеют сложный характер, обусловленный сменой гидродинамических режимов работы барботажно-прямоточных

контактных устройств и самим явлением переноса массы. При низких скоростях газа часть жидкости, подаваемой на орошение, проваливается с полотно тарелки. При этом наблюдается пульсирующий режим работы, характерный для беспереливных тарелок. Нестационарность взаимодействия фаз в падающих каплях и в режиме барботажа обеспечивает довольно высокую скорость абсорбции в этом режиме. С ростом расхода газа жидкость постепенно начинает выбрасываться большими агломератами из контактной камеры, что приводит к снижению поверхности контакта фаз (ПКФ) и количества переданной массы.

По достижении скорости газа 2 м/с наступает устойчивый прямоточный режим движения фаз, характеризующийся монотонным увеличением эффективности абсорбции, благодаря увеличению ПКФ и турбулизации фаз. В интервале скоростей газа 3,5–4,8 м/с степень и скорость абсорбции несколько уменьшается из-за сокращения циркуляции жидкости в контактной камере, а следовательно, и ПКФ.

Режим работы при скорости газа более 4,8 м/с критический, с точки зрения уноса жидкости, и его использование возможно лишь при стабильных нагрузках по фазам и достаточном межтарельчатом расстоянии.

Наши результаты (см. рис. 2) не совсем согласуются с утверждением [3], что слабоокисленные нитрозные газы абсорбируются щелочными растворами исключительно в виде трехокси азота, и указывают на весьма сложный механизм явлений, протекающих вблизи и на границе раздела фаз при одновременном наличии в газовой фазе двуокиси и окиси азота.

Как отмечалось выше, окислы азота с растворами щелочей взаимодействуют через азотную и азотистую кислоты. Известно [1], что скорость их образования лимитируется стадией поглощения двуокиси азота водой. Результаты исследований [5] приводят к выводу, что двуокись азота поглощается водой в виде своего димера — четырехокиси. Равновесное парциальное давление четырехокиси азота в газовой фазе определяется уравнением

$$P_{N_2O_4} = P_{NO_2}^2 / K_{N_2O_4} \quad (1)$$

где $K_{N_2O_4}$ — константа равновесия реакции димеризации двуокиси азота.

Количество трехокси азота в газе также определяется равновесием

$$P_{N_2O_3} = P_{NO} P_{NO_2} / K_{N_2O_3} \quad (2)$$

Разделив (2) на (1) и приняв во внимание, что степень окисленности газа

$$\alpha = P_{NO_2} / P_{NO_2} + P_{NO}$$

получим соотношение между N_2O_3 и N_2O_4 в газовой смеси

$$P_{N_2O_3} / P_{N_2O_4} = K_{N_2O_4} (1 - \alpha) / K_{N_2O_3} \alpha \quad (3)$$

Отношение констант равновесия $K_{N_2O_4}$ и $K_{N_2O_3}$ в интервале концентраций окислов азота от 0 до 0,015 кмоль/м³ примерно равно 0,09 [1]. Тогда из (3)

при $\alpha = 0,1 P_{N_2O_3} : P_{N_2O_4} = 0,9$. Однако уже при $\alpha = 0,22$ (в нашем случае $\alpha = 0,22 \pm 0,03$) концентрация трехокси азота составит лишь 32 % от четырехокси. Соответственно распределяются и движущие силы абсорбции для N_2O_3 и N_2O_4 . Тем не менее коэффициенты абсорбции NO и NO_2 соизмеримы, что указывает на более легкий переход в жидкую фазу трехокси азота. Таким образом, вклад N_2O_3 в общий перенос связанного азота в жидкую фазу значителен. Однако утверждение об исключительном поглощении окислов азота в виде N_2O_3 справедливо лишь при очень низких степенях окисленности газа.

В исследуемом контактном устройстве по скорости окисления сульфита натрия [4] была определена поверхность контакта фаз, которая при скорости газа 4,3 м/с составила 25 м^2 .

Коэффициенты массоотдачи в газовой (β_{Γ}) и жидкой ($\beta_{\text{ж}}$) фазах, определенные при абсорбции аммиака водой и десорбции углекислоты из воды и отнесенные к указанной поверхности, оказались равными, соответственно, $0,0164$ и $0,076 \cdot 10^{-3} \text{ м/с} \cdot \text{ат}$.

Если принять, что поверхности контакта фаз сульфитного и щелочного растворов равны при одной и той же скорости газа, то можно получить коэффициенты массопередачи при абсорбции окиси ($0,443 \cdot 10^{-3} \text{ м/с} \cdot \text{ат}$) и двуокиси азота ($0,837 \cdot 10^{-3}$), которые на порядок больше $\beta_{\text{ж}}$ и в 20÷40 раз меньше β_{Γ} . Следует отметить, что соотношение коэффициентов массопередачи при абсорбции окиси и двуокиси азота при других скоростях газа будет иным. Однако диффузионное сопротивление существенно в обеих фазах.

Таким образом, для эффективного поглощения окислов азота растворами щелочей целесообразно применение исследуемых контактных устройств, имеющих развитую ПКФ и высокую турбулизацию фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. А т р о щ е н к о В.И., К а р г и н С.И. Технология азотной кислоты. — М., 1970. — 494 с.
2. Исследование работы контактных тарелок при абсорбции окислов азота/А.И.Ершов, А.П.Голдар, А.И.Карпович, В.А.Иванов. — Мат-лы II Всесоюзн. науч. конф. "Современные машины и аппараты хим. производств". Чимкент, 1980, 2, с. 216.
3. Ж а в о р о н к о в Н.М., М а р т ы н о в Ю.М. Исследование кинетики процесса абсорбции окислов азота водой и водными растворами азотной кислоты. — Хим. пром., 1959, № 2, с. 58.
4. Д а н к в е р т с П.В. Газо-жидкостные реакции. — М., 1973. — 295 с.
5. К а м е о к а Y., P i g f o r d R. Adsorption of nitrogen dioxide into water, sulfuric acid, sodium hydroxide, and alkaline sodium sulfite aqueous solutions. — Ind. and Eng. Chem. Fundam., 16, 1977, N 1, p. 163.