

А. Ф. Махоткин, Р. А. Халитов, В. И. Петров,  
М. Р. Касимов, И. И. Валеев

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ АБСОРБЦИИ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ПРОЦЕССА ДЕНИТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ключевые слова:* денитрация отработанных кислот, нитрозные газы, абсорбция.

*В работе представлены результаты анализа физико-химических основ абсорбции нитрозных газов, образующихся в процессе денитрации отработанных кислот производства нитратов целлюлозы. Определено, что для интенсификации процесса абсорбции нитрозных газов необходимо применение массообменной аппаратуры с интенсивным гидродинамическим режимом взаимодействием фаз.*

*Keywords:* denitration of waste acids, with strong alkali, absorption.

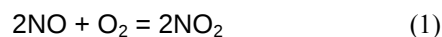
*The work presents the results of analysis of physical and chemical bases of absorption nitrous gases in the process of denitration of waste acids in the conditions of production of cellulose nitrates. States that, for the intensification of the process of absorption nitrous gases required for the application of mass exchange equipment-intensive hydrodynamic mode of interaction of phases*

В производстве нитратов целлюлозы образуются значительные количества отработанных кислотных смесей, содержащих азотную, серную кислоты и воду. С целью повторного использования отработанные кислоты подвергают регенерации с получением продукционной 98%-ной азотной кислоты и 92%-ной серной кислоты. В процессе денитрации отработанных кислот острым паром в аппаратах колонного типа одновременно с испарением азотной кислоты происходит выделение в газовую фазу оксидов азота в виде  $NO$  и  $NO_2$ , образующихся в результате разложения нитрозилсерной, азотной кислот и нитросоединений [1]. Нитрозные газы после колонны денитрации охлаждаются в холодильнике-конденсаторе с образованием продукционной 98% - ной азотной кислоты. Из конденсатора оксиды азота и несконденсировавшиеся пары азотной кислоты при температуре  $30 \div 45^\circ C$  поступают в абсорбционную систему

Объем нитрозных газов на входе в абсорбционную систему в зависимости от количества перерабатываемых отработанных кислотных смесей составляет до  $1500 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Доля нитрозных газов из общего количества газов составляет 33,0% об и более. Это означает, что после колонн денитрации необходима абсорбция нитрозных газов.

В нашей стране на содержание оксидов азота в воздухе установлены весьма жесткие нормативы: для рабочих зон ПДК оксидов азота в пересчете на  $NO_2$  составляет  $5 \text{ мг}/\text{м}^3$ , для приземного слоя атмосферы -  $0,085 \text{ мг}/\text{м}^3$ . Кроме того, наиболее глубокая абсорбция оксидов азота из отходящих газов позволяет возвратить их в производство в виде азотной кислоты. В этой связи, разработка эффективных контактных устройств для интенсификации абсорбции оксидов азота и паров азотной кислоты является актуальной задачей.

Из общего количества оксидов азота в нитрозных газах более 30% составляет оксид азота. Окисление оксида азота является самой медленной стадией всего процесса поглощения оксидов азота и протекает по реакции:



Наиболее приемлемым поглотителем оксидов азота и паров азотной кислоты является вода. Диоксид азота, имеющий в 7, 6 раза большую токсичность, чем оксид азота (максимальные разовые ПДК составляют соответственно 0,085 и 0,6  $\text{мг}/\text{м}^3$ ), полностью растворяется в воде с образованием смеси азотной и азотистой кислот.

Однако при водной абсорбции полностью удалить оксиды азота из газа не представляется возможным вследствие протекания процесса кислотообразования с выделением оксидов азота. Скорость повторного окисления малых количеств оксида азота при атмосферном давлении очень низка, поэтому для достижения концентрации оксидов азота в пределах  $0,005 \div 0,01\%$  требуются большие реакционные объемы. В связи с этим производство азотной кислоты осуществляют под давлением, что ускоряет медленную стадию окисления оксида азота. Однако по мере уменьшения концентрации оксида азота скорость реакции окисления резко снижается.

Окисление оксида азота протекает как в газовой фазе, так и на поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Причем, скорость гетерогенного окисления оксида азота пропорционально поверхности контакта фаз и в 600 раз выше, чем гомогенного [2]. На поверхности контакта фаз протекает гетерогенная реакция образования димера  $N_2O_2$ , который далее окисляется в газовой фазе до диоксида азота. Процесс окисления в жидкой фазе находится в диффузионной области и лимитируется массоотдачей в газовой фазе. Для интенсификации процесса окисления необходимо увеличение поверхности контакта фаз, повышение скорости диффузии оксида азота и кислорода из газовой фазы в жидкую фазу за счет применения массообменной аппаратуры с интенсивным гидродинамическим режимом взаимодействием фаз.

Колонны денитрации отработанной кислоты работают под разрежением. Разрежение создается газодувкой, которая перекачивает оксиды азота вместе с воздухом из колонн денитрации кислот в аб-

сорбционную систему. В зарубежной практике известно применение давления для поглощения нитрозных газов после стадии денитрации. Избыточное давление в системе абсорбции создается жидкостно-кольцевыми компрессорами. Абсорбция нитрозных газов осуществляется в колонных аппаратах.

На большинстве отечественных заводов для абсорбции нитрозных газов после денитрации отработанных кислот применяют систему насадочных колонн. Число колонн колеблется от 3 до 8, их диаметр 1 - 3, высота 7 - 16 м. Насадочные колонны по сравнению с другими аппаратами имеют максимальный объем, что благоприятствует завершению медленного окисления оксида азота кислородом воздуха. Однако, установки с насадочными башнями имеют ряд недостатков: большие капитальные затраты, большое количество ремонтного теплообменного и насосного оборудования, малую степень поглощения оксидов азота (95 - 97%).

Кроме насадочных колонн на отдельных заводах для абсорбции оксидов азота применяют барботажные колонны Варваричева и абсорбционную колонну с газлифтными тарелками. Возможность использования многоступенчатых аппаратов объясняется большой скоростью абсорбции смеси  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$  при относительно высокой концентрации. Однако на практике новые колонны устанавливают не вместо насадочных колонн, а как дополнительные по ходу газа аппараты к действующим насадочным колоннам. Объясняется это тем, что даже в общей совокупности абсорберы не обеспечивают современные санитарные нормы очистки газов.

В газлифтной колонне число тарелок равно 16, что значительно больше числа насадочных колонн. Однако уменьшение объема аппарата для окислительной реакции (1) не компенсируется увеличением числа ступеней контакта фаз.

Нитрозные газы процесса денитрации содержат также значительное количество паров азотной кислоты. Концентрация паров над 98%-ной азотной кислотой приближается к равновесной и составляет 200 - 400 г/м<sup>3</sup>. На рис.1 представлено графическое определение минимального числа ступеней для абсорбции паров азотной кислоты с получением 50%-ной  $\text{HNO}_3$ . Для эффективной абсорбции паров  $\text{HNO}_3$  достаточно 2 - 3 ступеней абсорбции. Возникает лишь вопрос о том, какой конструкции должна быть первая по ходу газа ступень контакта фаз, где с 50%-ной азотной кислотой реагируют одновременно оксиды азота и абсорбируются концентрированные пары азотной кислоты.

Абсорбция паров азотной кислоты как процесс массопередачи, осложненный быстрой химической реакцией первого порядка, в общем виде может быть проанализирован на основе уравнения общего сопротивления массопередаче:

$$\frac{1}{K} = \frac{m}{k} + \frac{1}{\beta_2}, \quad (2)$$

где  $m$  - константа равновесия;  $K$  - общий коэффициент массопередачи;  $k$  - константа скорости диссоциации

азотной кислоты;  $\beta_2$  - коэффициент массоотдачи в газовой фазе.

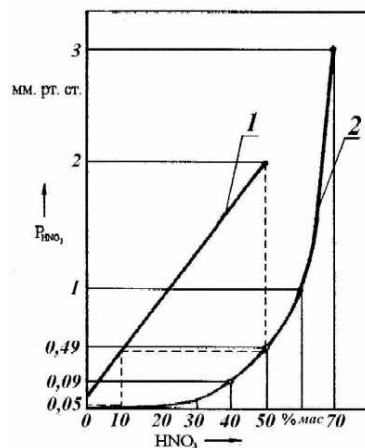


Рис. 1 - Графическое определение минимального числа ступеней контакта фаз для улова паров азотной кислоты при получении продукционной кислоты с концентрацией 50%  $\text{HNO}_3$

Из кривой равновесия 2 (рис.1) видно, что величина константы равновесия ( $m$ ) при концентрациях азотной кислоты до 50% масс. имеет невысокое значение. Известно, что величина константы скорости диссоциации азотной кислоты ( $k$ ) имеет высокое значение. Поэтому в уравнении (2) членом  $m/k$  можно пренебречь и оно примет вид:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_2}$$

На рис.2 приведены зависимости скорости абсорбции диоксида азота при увеличении концентрации азотной кислоты в жидкости. Из графика видно, что оксиды азота на первой по ходу газа ступени контакта фаз будут абсорбироваться медленно из-за высокой концентрации (40÷50% масс) азотной кислоты на первой ступени. Скорость абсорбции оксидов азота водными растворами азотной кислоты мала. Максимальная скорость абсорбции наблюдается при концентрации азотной кислоты 5÷6% масс.

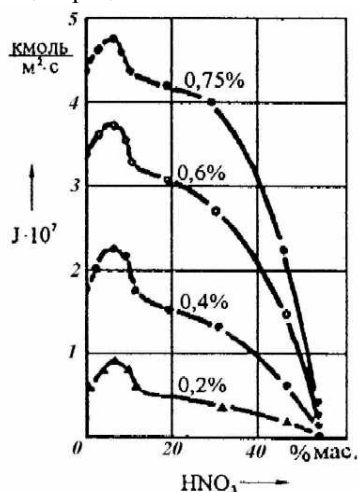
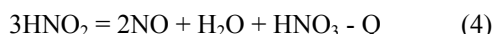
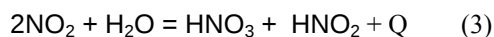


Рис. 2 - Зависимость скорости абсорбции диоксида азота ( $J$ ) от концентрации азотной кислоты в жидкости на модели пленочной колонны при различных объемных содержаниях  $\text{NO}_2$ , %

Невысокая скорость абсорбции оксидов азота объясняется обратимостью и низкой скоростью реакции гидролиза  $N_2O_4$ :



Кроме химических реакций (3,4) в жидкости идут подобные газофазные реакции, в результате которых около границы раздела фаз образуется туман азотной кислоты. Поэтому оксиды азота и пары азотной кислоты диффундируют через пленку тумана кислоты. При увеличении относительной скорости газового потока количество тумана уменьшается и процесс интенсифицируется.

Это означает, что для первых ступеней абсорбера нужны контактные устройства с высоким значением коэффициента массоотдачи в газовой фазе. Поэтому распространенные технические решения в виде насадочных колонн не являются научно обоснованными. Известный барботажный абсорбер Варваричева также не обеспечивает высокую степень турбулизации газа и жидкости. В этой связи более эффективными ожидаются вихревые контактные устройства. Кроме того, вихревые контактные устройства позволяют полностью высвободить насосы, обеспечивающие циркуляцию жидкости через теплообменник на каждой ступени контакта фаз.

Механизм и кинетика процесса абсорбции диоксида азота водой и водными растворами азотной кислоты исследовались многократно и обобщены в монографии [3]. Одной из основных задач при разработке методики расчета абсорбера диоксида азота является создание математической модели, наиболее полно отражающей реальную кинетику процесса. В работе [5] получено уравнение скорости абсорбции диоксида азота:

$$J_{NO_2} = \alpha + \alpha\beta_r P_{NO_2} - \sqrt{\alpha^2 + 2\alpha\beta_r P_{NO_2}}, \quad (5)$$

где  $J_{NO_2}$  - скорость абсорбции  $NO_2$ , кмоль/ $m^2$  с;

$\beta_r$  - коэффициент массоотдачи  $NO_2$  в газовой фазе, кмоль/ $m^2$  с атм;  $P_{NO_2}$  - парциальное давление  $NO_2$  в объеме газовой фазы, атм.

$$\alpha = \frac{K_p \beta_r^2}{4H\sqrt{K_1 D}},$$

где  $K_p$  - константа равновесия газофазной реакции между  $NO_2$  и  $N_2O_4$ ;  $H\sqrt{K_1 D}$  - коэффициент массоотдачи  $N_2O_4$  в жидкости с учетом химической реакции;  $H$  - коэффициент растворимости  $N_2O_4$ , кмоль/ $m^3$ ;  $K_1$  - константа скорости реакции первого порядка, 1/с;  $D$  - коэффициент диффузии  $N_2O_4$  в жидкости,  $m^2$ /с;

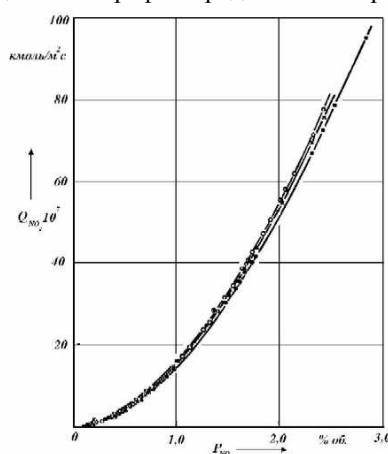
Из уравнения (5) следует, что для ускорения процесса абсорбции диоксида азота высокой концентрации надо увеличить значения коэффициента массоотдачи в газовой фазе ( $\beta_r$ ). Это означает, что необходимы контактные устройства с высокой степенью турбулизации газовой фазы и развитой по-

верхностью контакта фаз. Этим требованиям наиболее полно удовлетворяют вихревые аппараты. По мере уменьшения концентрации  $NO_2$  в газе возрастает влияние жидкофазного сопротивления, определяемого членом  $H\sqrt{K_1 D}$ . Это означает, что начинает сказываться влияние реакций (3,4).

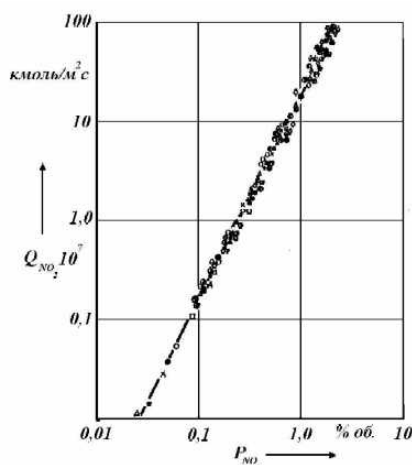
При этом для роста скорости процесса необходимо увеличение объема и степени турбулизации жидкой фазы. При дальнейшем уменьшении концентрации  $NO_2$  в газе необходимо повышение значения  $H$ , которое определяет растворимость  $NO_2$  в жидкости. Для этого необходимо применение новых высокоэффективных сорбентов, обеспечивающих повышенную растворимость  $NO_2$ . Однако, как отмечалось ранее, известные органические электронно-донорные сорбенты являются высокотоксичными веществами.

Для интенсификации процесса абсорбции оксидов азота перспективными являются вихревые контактные устройства, обеспечивающие высокую степень турбулизации фаз и повышенную степень обновления поверхности контакта фаз. Вихревые контактные устройства обладают высокой эффективностью, так как численные значения коэффициентов массоотдачи в газовой фазе в них значительно превышают соответствующие значения для известных аппаратов в производстве азотной кислоты. Однако в литературе нет методик расчета эффективности вихревых контактных устройств в условиях абсорбции оксидов азота. Нами проведены исследования абсорбции диоксида азота водными растворами азотной кислоты в вихревом контактном устройстве.

На рис.3 представлена совокупность кривых, полученных при испытании ВКУ. Следует отметить, что, несмотря на существенное отличие кинетических закономерностей данных различных авторов, они обобщаются в виде зависимости скорости процесса от расчетной по уравнению (5) концентрации диоксида азота на границе раздела фаз. Корреляционный график представлен на рис.4.



**Рис. 3 - Зависимость скорости абсорбции диоксида азота в вихревом контактном устройстве ( $J_{NO_2}$ ) от концентрации диоксида азота в газе ( $P_{NO_2}$ ) при изменении расхода газа ( $G$ ,  $m^3$ /с) и жидкости ( $L$ ,  $m^3$ /с): • -  $G=0,22$ ;  $L=1,97 \cdot 10^{-4}$ ; × -  $G=0,25$ ;  $L=1,97 \cdot 10^{-4}$ ; ○ -  $G=0,28$ ;  $L=1,97 \cdot 10^{-4}$ ; Δ -  $G=0,28$ ;  $L=1,11 \cdot 10^{-4}$ ; ⊙ -  $G=0,28$ ;  $L=4,27 \cdot 10^{-4}$**



**Рис.4 - Зависимость скорости абсорбции диоксида азота ( $J_{NO_2}$ ) от концентрации диоксида азота в газе ( $P_{NO_2}$ ): •, ×, ○, △, ●, □ - экспериментальные данные академика Н.М. Жаворонкова; ◆, ◎, ◇, \*, ■, ▣ - данные ВКУ**

Из рис.4 видно, что вихревые контактные устройства отличаются высокой эффективностью и могут быть рекомендованы для внедрения в промышленности. Уравнение (5) с достаточной точностью описывает абсорбцию диоксида азота водой как в произвольных, так и в ВКУ.

При абсорбции оксидов азота выделяется значительное количество тепла. Ввиду экзотермичности процесса отвод тепла имеет большое значение в поглотительных системах. Понижение температуры сдвигает равновесие реакции (3) в сторону образования азотной кислоты и позволяет получить азотную кислоту более высокой концентрации, сократить необходимый реакционный объем и увеличить производительность системы. Конструкции вихревых контактных устройств позволяют совмещать процессы теплообмена и массообмена [4].

## Литература

1. Степанов И.Н. Анализ закономерностей процесса денитрации отработанных кислот в условиях производства нитратов целлюлозы / И.Н.Степанов, Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин // Вестник казанского технологического университета. – Казань: 2013. Т.16 – № 19 – С.116 - 118.
2. Атрошенко В.Н. Технология азотной кислоты/ В.Н. Атрошенко, С.И.Каргин - М.:Химия, 1970. – 494с.
3. Махоткин, А.Ф. Теоретические основы очистки газовых выбросов производства нитратов целлюлозы/А.Ф. Махоткин. – Казань: изд – во Каз. гос. ун – та, 2003. 267 с.
4. Петров В.И. Разработка и исследование вихревых контактных устройств с активным теплообменом в зоне контакта фаз/ В.И.Петров, И.А.Махоткин, А.С.Балыбердин // Вестник казанского технологического университета. – Казань: 2006.– № 5 – С.52 - 56.

© А. Ф. Махоткин - д-р техн. наук, проф. зав. кафедры ОХЗ КНИТУ, oxzkstu@rambler.ru, Р.А.Халитов – д-р техн. наук, проф. кафедры ОХЗ КНИТУ; В. И. Петров – д-р техн. наук, проф. кафедры ОХЗ КНИТУ, М. Р. Касимов – асп. той же кафедры КНИТУ, И. И. Валеев – асп. той же кафедры КНИТУ.