

И. Н. Степанов, Р. А. Халитов, А. Ф. Махоткин

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕНИТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: интенсификация, денитрация отработанных кислот, колонна денитрации.

В статье приведены результаты анализа путей интенсификации процесса денитрации отработанных кислот в условиях производства нитратов целлюлозы. Определено, что пути интенсификации физико-химических процессов, протекающих в колонне денитрации, соответствуют эволюции развития конструктивного исполнения колонн денитрации. Разработана новая конструкция фторопластовой колонны денитрации вихревого типа, позволяющего повысить эффективность процесса и надежность в эксплуатации.

Key words: intensification, denitration of waste acids, column denitration.

In this article the results of the ways to intensify the process denitration of waste acids in the conditions of production of cellulose nitrates. Determined that the ways of intensification of physical and chemical processes taking place in the column denitration correspond to the evolution of the development of the constructive design of the columns denitration. Has developed a new design of fluoroplastic columns denitration vortex-type, allowing to increase process efficiency and operational reliability.

В процессе нитрации целлюлозы образуются отработанные кислотные смеси, состоящие из азотной, серной кислот и воды. С целью повторного использования их подвергают регенерации в колоннах денитрации. Процесс денитрации проводят нагревом смеси кислот перегретым паром. В результате денитрации получают 98%-ную азотную и 70%-ную серную кислоты. Проблема интенсификации процесса денитрации отработанных кислот с целью создания новой конструкции высокоэффективной, надежной в эксплуатации колонны денитрации является актуальной.

Колонну денитрации, условно, начиная с верхних тарелок, можно разделить на следующие зоны: зону отгонки оксидов азота из 98%-ной азотной кислоты, зону осушки паров азотной кислоты серной кислотой и зону денитрации. Проведенный анализ закономерностей физико-химических процессов, протекающих в различных зонах колонны, показал, что пути интенсификации процессов совпадают [1]. Во всех зонах необходимо создать интенсивный гидродинамический режим взаимодействия газовой и жидкой фаз, который увеличит скорость тепло-массопередачи и поверхность контакта фаз.

Наибольшее количество рабочих тарелок в колонне находится в зоне денитрации и составляет $12 \div 15$ тарелок. На рис.1 представлено графическое определение теоретических ступеней контакта фаз для зоны денитрации. Из рисунка следует, что число ступеней контакта фаз должно быть около пяти. Число рабочих ступеней составляет $6 \div 7$. В зоне денитрации происходит десорбция паров азотной кислоты и оксидов азота. Проанализируем основные пути интенсификации процесса десорбции азотной кислоты как массообменного процесса.

Уравнение десорбции азотной кислоты имеет вид уравнения массопередачи:

$$Q_{HNO_3} = k \cdot F \cdot \Delta \quad (1)$$

где Q_{HNO_3} - количество десорбированной азотной кислоты; k - коэффициент массопередачи; F - по-

верхность контакта газовой и жидкой фаз; Δ - движущая сила процесса.

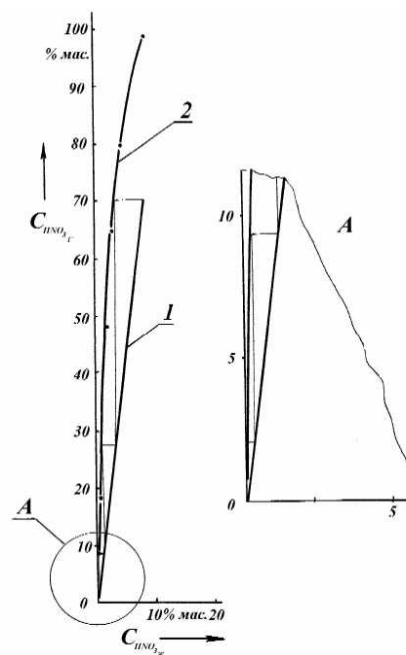


Рис. 1 - Графическое определение теоретических ступеней контакта фаз зоны денитрации: 1 - рабочая линия; 2 - линия равновесия

Для интенсификации процесса диффузии необходимо увеличение каждого из членов правой части уравнения (1). Предельное значение движущей силы процесса (Δ) на каждой ступени определяется графическим методом по разности давлений между равновесной и рабочей линией (рис.1).

Значение движущей силы зависит от температуры и состава газовой фазы. Однако увеличение температуры выше температуры кипения сложно реализовать практически и нецелесообразно, так как при более высокой температуре начинается термическое разложение азотной кислоты. Разбавление газовой фазы горячим воздухом приводит также к повышению движущей силы, но оно ограничено

существованием нижнего предела концентрации паров азотной кислоты в газе, из которых может быть получена 98%-ная азотная кислота путем конденсации [2]. Кроме того, при добавлении воздуха увеличиваются затраты на нагрев и переработку газовой фазы. Например, при уменьшении концентрации оксидов азота в газе резко повышаются капитальные затраты на окисление оксида азота в абсорбционных аппаратах. В этой связи увеличение расхода воздуха должно решаться только путем оптимизации всей химико-технологической системы денификации, включающей основные и вспомогательные аппараты. Однако из практики известно, что определенное разбавление газа горячим воздухом приводит в целом к положительным результатам. Так, результаты промышленных испытаний колонны денификации струйно-центробежного типа показали, что подача в колонну воздуха в количестве 500 – 700 м³/ч позволяет интенсифицировать гидродинамический режим работы колонны денификации и соответственно увеличить степень денификации [3]. При этом степень окисления нитрозных газов в абсорбционной системе повышается от 50 до 80%.

Другим фактором интенсификации процесса является площадь поверхности контакта фаз (F). В связи с тем, что процесс десорбции азотной кислоты является гетерогенным, увеличение площади поверхности контакта фаз приводит к повышению скорости десорбции. Для оценки степени влияния коэффициентов массоотдачи в газе и жидкости достаточно проанализировать их значения в единой совокупности с константой равновесия на примере одного из аппаратов. Например, для аппарата типа колонны Варваричева значения коэффициентов массоотдачи в газе и жидкости соответствуют данным работы барботажного колпачкового аппарата [3]. При этом общий коэффициент массопередачи определится из выражения:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_g} + \frac{m}{\beta_{ж}} \quad (2)$$

где $m = 2 \div 10$; $\beta_g = 20 \div 200$; $\beta_{ж} = 0.5 \div 2$ м/ч.

Диапазоны изменения коэффициентов массоотдачи объясняются диапазоном устойчивой работы барботажного аппарата. В то же время изменение константы равновесия (m) связано с резким изменением равновесной упругости паров азотной кислоты над кислотной смесью (рис.1). Анализ уравнения показывает, что основное сопротивление процесса десорбции азотной кислоты изменяется от фазы к фазе в зависимости от концентрации азотной и серной кислот. Так, при изменении концентрации серной кислоты от 63 до 68% масс. основное сопротивление процессу по мере десорбции HNO_3 сначала сосредоточено в газовой фазе, а затем - в жидкой и при завершении процесса при низкой концентрации HNO_3 - в жидкости. Это свидетельствует о том, что процесс десорбции азотной кислоты требует в одном аппарате различных ступеней контакта фаз. Причем это отличие должно заключаться в различии конструктивного исполнения, режимов работы и температуры фаз на каждой ступени. Однако эти

условия в действующих промышленных колоннах не выполняются.

Специфичной особенностью процесса денификации является скачкообразное изменение в колонне следующих параметров: давления, температуры и концентрации азотной кислоты [2]. Скачкообразное изменение параметров иллюстрируется кривыми рис.2.

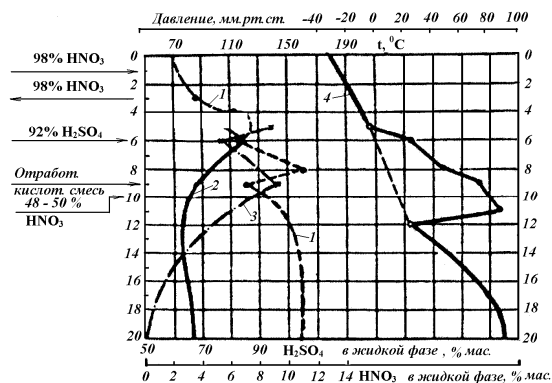


Рис. 2 - Изменение параметров колонны денификации: 1 - температура; 2 - концентрация H_2SO_4 в жидкости; 3 - концентрация HNO_3 в жидкости; 4 - давление

Так концентрация серной кислоты имеет минимум не на выходе из колонны, а внутри колонны между 11-й и 13-й тарелками. Скачкообразное изменение температуры показывает, что колонна работает в режиме далеком от оптимального, а температура смеси кислот на большинстве ступеней меньше температуры кипения.

Анализируя кривую изменения давления в колонне видно, что оно от низа до верха колонны сначала уменьшается, а на двенадцатой тарелке резко увеличивается, затем с одиннадцатой тарелки опять уменьшается до самого верха колонны. Скачок давления составляет около 90 мм рт.ст. Этот скачок давления в расчетах колонн не учитывается. Трудно даже представить работу колонны в этих условиях, так как гидрозатворы выдерживают перепады давления в нормальном направлении не более 2,0 кПа и не более 1,0 кПа в обратном направлении. Это означает, что одиннадцатая тарелка первая отклоняется от нормального режима и ее конструкция должна принципиально отличаться от остальных. Однако конструкции тарелок в колонне одинаковые.

Для ускорения процессов, протекающих в зоне денификации, требуется увеличение скорости, как теплопередачи, так и массоотдачи, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе. Для этого необходимо создание интенсивного гидродинамического режима, который повысит скорость теплопередачи, увеличит поверхность контакта фаз.

Проанализируем эволюцию развития конструкций аппаратов для процесса денификации отработанных кислот. Интенсификация процесса денификации отработанных кислот связана с большими трудностями при конструировании новых аппаратов из-за отсутствия технологичных и коррозионно-устойчивых материалов. Существующие колонны денификации кислот изготовлены из трудно обрабаты-

ваемого высококремнистого чугуна (ферросилида) с содержанием 13-15% кремния.

Высококремнистый чугун обладает свойствами литейных сплавов. Как и многие из этих сплавов, он имеет большую твердость, значительную хрупкость и повышенный коэффициент расширения при нагревании. Вследствие этого отливки из высококремнистого чугуна при резких колебаниях температуры способны давать трещины. При эксплуатации колонн денитрации необходимо избегать опасных напряжений, появляющихся при резком нагревании и охлаждении колонн.

Кроме того, в колонне денитрации, относительная нагрузка по жидкой (L) и газовой (G) фазам (L/G) изменяется от низа до верха колонны в 10 и более раз. Поэтому лишь небольшое количество конструкций аппаратов применяется в промышленности. В настоящее время наибольшее распространение получили колонны Варваричева, ГБХ и Степанова [4].

Это барботажные колпачковые колонны, отличающиеся числом колпачков на тарелке. Производительность колонн по продукционной 98% азотной кислоте составляет 30, 50, 70 тонн/сутки, соответственно, при одинаковом диаметре колонн, равном 1м. Относительное увеличение производительности достигнуто за счет увеличения поверхности контакта фаз и соответствующего увеличения диаметра переливных патрубков.

Анализ конструкций колонн денитрации отработанных кислот показывает, что эволюция их развития соответствует основным путям интенсификации процессов, протекающих в колонне. Однако повышение производительности барботажных колонн за счет увеличения скорости парогазовой смеси приводит к росту массовых расходов фаз, интенсивному брызгоуносу и захлебыванию колонны. Повышение производительности за счет увеличения диаметра аппаратов наталкивается на конструкторские, технологические и производственные трудности отливки царг из-за хрупкости ферросилида. В связи с этим при создании новых аппаратов необходимо использовать иной, отличный от барботажа, принцип взаимодействия контактирующих фаз. Например, разработанная в ДНИХТИ струйно-центробежная колонна дала положительный результат.

По результатам производственных испытаний производительность колонны по продукционной 98%-ной азотной кислоте составила 90 т/сут. [5].

Положительные результаты промышленных испытаний струйно-центробежной колонны денитрации показали, что интенсификация гидродинамического режима взаимодействия газовой и жидкой фаз позволила увеличить производительность и эффективность колонны.

На основе проведенного анализа путей интенсификации, а также конструкций колонн денитрации отработанных кислот индивидуальными, специфическими особенностями процесса денитрации являются:

- наличие в отработанной кислотной смеси нитро-

продуктов, растворенных оксидов азота и азотной кислоты;

- большой диапазон изменения массового отношения расходов контактирующих газовой (G) и жидкой (L) фаз в колонне денитрации: $L/G = 1 \div 12$.

- сложность сборки барботажных колонн денитрации из-за необходимости выдержки установочных барботажных уровней на каждой ступени;

- высокий от 90°C до 250°C температурный интервал работы колонны денитрации;

- высокая химическая активность нитрозилсерной кислоты, обладающей сильными коррозионными свойствами, позволяющими использовать при конструировании новых аппаратов лишь следующие коррозионностойкие материалы: керамику, природные кислотоупоры, термостойкое стекло, ферросилид и фторопласт.

Интенсификация процесса денитрации возможна при использовании прямоточного закрученного движения взаимодействующих фаз, которое осуществляется в массообменных вихревых контактных устройствах (ВКУ). Результаты проведенных исследований ВКУ показывают их устойчивую работу и высокую эффективность теплообмена в широком диапазоне изменения нагрузок по фазам [6,7]. Их применение позволяет увеличить скорость потока фаз в колонне, повысить эффективность процесса денитрации и обеспечить надежную сепарацию. Это приводит к повышению производительности колонн при одном и том же диаметре, равном 1 м. Нами разработана конструкция фторопластовой колонны денитрации вихревого типа. Применение фторопласта позволит повысить надежность работы колонны денитрации в эксплуатации. Разработанная конструкция вихревой колонны денитрации принята к внедрению на ФКП «Алексинский химкомбинат».

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 Казан. технол. ун-та. 2013. Т.16 – № 19 – С.116 - 118.
2. Атрощенко, В. Н. Технология азотной кислоты/ В. Н. Атрощенко, С. И. Каргин – М.: Химия, 1970. – 494с.
3. Рамм, В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
4. Лебедев, А.Я. Установки денитрации и концентрирования серной кислоты / А.Я. Лебедев. – М.: Химия, 1972. – 270 с.
5. Ким, П.П. Разработка и внедрение высокоэффективной технологии денитрации отработанной серной кислоты /П.П.Ким, Г.В.Пастухова, А.А.Перетрутов, А.Н.Катраев, К.И.Тимин //Хим.пром. –1999. – №10. – С.32–34.
6. Халитов Р. А. Исследование брызгоуноса жидкости из вихревой ступени колонны концентрирования серной кислоты / Р. А. Халитов и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. –2011. - № 21. – С. 199 – 202.
7. 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 Казан. технол. ун-та.2006.– № 5 – С.52 - 56.