



УДК 661.56

Т.И. ПЕЧЕНКО, к.т.н., профессор, **В.И. ТОШИНСКИЙ**, д.т.н., профессор,
А.И. БУКАТЕНКО, к.т.н., доцент, **А.А. ЛИТВИНЕНКО**, ассистент, **А.Г. ШУТИНСКИЙ**, к.т.н., доцент
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ NO_x В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Предложен эффективный абсорбционный метод очистки отходящих газов от оксидов азота (NO_x) в производстве азотной кислоты взамен существующего каталитического метода с применением природного газа или аммиака. Исследования данного процесса поглощения отходящих нитрозных газов продукционной азотной кислотой впервые позволили получить количественные значения практических величин степеней поглощения.

очистка оксидов азота, интенсификация массообмена, азотная кислота, адсорбционный метод, степень поглощения, производство азотной кислоты

Для снижения содержания оксидов азота в выбрасываемых газах в современных крупных агрегатах по производству азотной кислоты используется восстановление оксидов азота до молекулярного азота (N_2) с помощью различных восстановителей. Процесс восстановления протекает с применением катализаторов. Для осуществления каталитических методов очистки выхлопных газов требуется дополнительное оборудование, катализаторы, содержащие в ряде случаев драгоценные металлы, газ-восстановитель. Дороговизна восстановителя (в основном применяют природный газ) определяет установку азотной кислоты как энергоемкую, а себестоимость продукции – как высокую.

Нами были проведены экспериментальные исследования по поглощению оксидов азота малой концентрации (<2 %) продукционной азотной кислотой повышенной концентрации (54–60 % HNO_3). С целью получения основных показателей данного процесса исследования проводили в широком диапазоне изменения окисленности газа, температуры, плотностей орошения, давлений, скоростей газа. Следует отметить, что в литературе (как отечественных, так и зарубежных исследователей) по абсорбции оксидов азота и по равновесным данным отсутствуют сведения по количеству растворенных оксидов азота в кислоте. Кроме того, для этих равновесных величин нет указаний, на какую кислоту (отбеленную, общую или отдутую) рассчитаны полученные результаты. Нами замечено, что степень абсорбции зависит от концентрации растворенных в кислоте оксидов азота: кислота, насыщенная оксидами азота, имела значительно более низкую поглотительную способность. Так, при одинаковых условиях опытов, общая степень абсорбции при подаче на орошение отбеленной кислоты на 20–30 %

выше, чем степень поглощения кислотой, насыщенной оксидами азота.

Система $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ – сложная система, в которой взаимодействие растворенного вещества с растворителем (сольватация) включает в себя взаимодействие ион-растворитель (гидратацию ионов) как главную составляющую. Представление о сольватации лежит в основе современной теории растворов электролитов. По-видимому, происходит постепенное изменение структуры раствора, связанной с концентрацией. В сильно разбавленном растворе ион окружен только молекулами растворителя, затем с ростом концентрации возникают «ионно-парные» комплексы, которые слипаются и за границей полной сольватации переходят в нечто похожее на многоядерные структуры.

Наши экспериментальные исследования показали, что поглощение оксидов азота происходит только физически, без переработки их в азотную кислоту, следовательно, без выделения NO в газовую фазу. Образующийся комплекс $\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ в дальнейшем регенерируется в отдувочной колонне, где NO_x поступает на вход в абсорбционную колонну, а HNO_3 в виде продукционной кислоты поступает на склад.

Из всех термодинамических функций со строением изучаемой системы $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ подобным же образом наиболее тесно связана энтропия, которая является отражением ее упорядоченности, поэтому интересно использовать энтропийные изменения для подкрепления полученных данных по поглощению оксидов азота малой концентрации азотной кислотой средней концентрации (55–60 % HNO_3).

С этой целью полезно проследить изменение с концентрацией и температурой избыточных долей парци-

альных мольных энтропий растворителей в растворах электролитов [1].

Полное изменение энтропии системы $\Delta S_{\text{полн}}$ складывается из двух частей:

1. Смещение любых двух систем, характеризующееся отсутствием всякого взаимодействия между частицами, сопровождается изменением энтропии вследствие изменения концентрации этих частиц. Такое изменение энтропии называется идеальным и обозначается $\Delta S_{\text{ид}}$.

2. При смешении реальных систем наблюдается изменение энтропии, отличающееся от $\Delta S_{\text{ид}}$ на величину $\Delta S_{\text{изб}}$, связанную со всей совокупностью взаимодействий между реальными частицами, таким образом

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{ид}} + \Delta S_{\text{изб}} \quad (1)$$

Подобным же образом относительные парциальные мольные (ОПМ) энтропии растворителя и электролита в растворе слагаются из идеальной и неидеальной (избыточной) долей для растворителя:

$$\begin{aligned} \Delta S_{1\text{полн}} &= (\bar{S}_1 - S_1^0) = \\ &= (\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{ид}} + (\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{изб}} = \Delta S_{1\text{ид}} + \Delta S_1^E; \end{aligned} \quad (2)$$

для электролита:

$$\begin{aligned} \Delta S_{2\text{полн}} &= (\bar{S}_2 - S_2^0) = \\ &= (\bar{S}_2 - S_2^0)_{\text{ид}} + (\bar{S}_2 - S_2^0)_{\text{изб}} = \Delta S_{2\text{ид}} + \Delta S_2^E \end{aligned} \quad (3)$$

Избыточные доли могут быть вычислены

$$\Delta S_{\text{ид}} = (\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{ид}} = -R \ln N_1, \quad (4)$$

где N_1 – мольная доля растворителя в растворе

$$N_1 = \frac{1000/M_1}{1000/M_1 + \nu m}, \quad (5)$$

где M_1 – молекулярная масса растворителя, m – молярная концентрация электролита, ν – число ионов, на которые электролит распадается при растворении (если он диссоциирует на ионы полностью).

В случае водных растворов сильных электролитов, например,

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{55,1}{55,1 + 2m}, \quad (6)$$

при полной диссоциации на два иона $\nu=1+\alpha$; на три иона $\nu=1+2\alpha$ и т.д. (α – степень диссоциации).

Избыточную (неидеальную) долю ОПМ энтропии находят как разность

$$\Delta S_1^E = \bar{S}_{1\text{полн}} - \bar{S}_{1\text{ид}} \quad (7)$$

или путем подстановки значений $\bar{S}_{1\text{полн}}$ и $\bar{S}_{1\text{ид}}$

$$\Delta S_1^E = \frac{\bar{L}_1 - 4,576T \lg \frac{a_1}{N_1}}{T}, \quad (8)$$

где \bar{L}_1 – ОПМ энтальпия растворителя в растворе электролита,

$$\lg a_1 = \lg \frac{P_1}{P_1^0}, \quad (9)$$

где P_1 – давление насыщенных паров растворителя над раствором данной концентрации, P_1^0 – давление насыщенных паров чистого растворителя при той же температуре T .

Особенности изотерм ΔS_1^E довольно точно указывают на структурные изменения в растворах и могут служить для расшифровки механизма сложных явлений сольватационных процессов в жидкой фазе системы $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

В системе $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ изменение ОПМ энтропии компоненты HNO_3 и H_2O позволили объяснить полученные нами данные по абсорбции оксидов азота азотной кислотой.

Избыточную (неидеальную) долю ОПМ энтропии находят как разность

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_1^E &= \Delta \bar{S}_{1\text{полн}} - \Delta S_{1\text{ид}} = \\ &= \frac{L_1 - RT \lg \frac{a_1}{N_1}}{T} = \frac{L_1 - 4,576T \lg \frac{a_1}{N_1}}{T} \end{aligned} \quad (10)$$

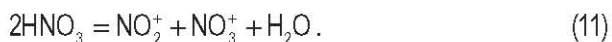
В системе $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ избыточные изменения ОПМ энтропии компонентов были вычислены на основе измеренных интегральных теплот смешения HNO_3 и H_2O и парциальных давлений насыщенных паров воды и кислоты над соответствующими растворами, а также критически отобраны К.П. Мищенко и Г.М. Полторацким [1] из литературных данных зарубежных и собственных исследований. С целью показать энтропийные характеристики для выявления деталей поглощения «слабых» оксидов азота азотной кислотой 56–60 % концентрации мы ограничились здесь кратким сопоставлением. Изотермы $\Delta \bar{S}_1^E$ могут служить показателем структурных изменений в растворах и подтверждением механизма сложных явлений сольватационных процессов в жидкой фазе. При изменении процесса абсорбции оксидов азота в зависимости от концен-



трации кислоты можно проследить влияние концентрации на механизм жидкой фазы.

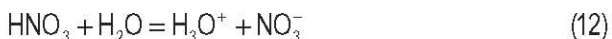
В системе $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ избыточные изменения ОПМ энтропии компонентов способны выявить детали состояний компонентов в бинарных растворах.

Изучение ультрафиолетовых спектров поглощения [2], рамановских спектров [3] и криоскопические исследования [4] внесли ясность в вопрос о строении растворов HNO_3 , в частности, установлена доминирующая роль в интервале концентраций 98–100 %



При разбавлении водой это равновесие, естественно, сдвигается влево. Установлено, что при концентрации 98 % HNO_3 в растворе нет ионов NO_2^+ . Выяснены и границы существования $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и в 95 % HNO_3 (HNO_3)₂ · H_2O , а моногидрат может существовать в растворах 75 % HNO_3 и больше. В растворах 85 % HNO_3 нет свободной воды. Показано, что реакция $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ доходит до конца при 78 % HNO_3 . Кроме того, установлено, что в области >98–100 % ионы NO_2^+ и NO_3^+ сольватируются двумя молекулами HNO_3 с образованием водородных связей, причем эти сольваты заметны прочнее, чем гидраты HNO_3 .

Электролитическая диссоциация



начинает проявляться при концентрации ниже 84 % HNO_3 . В зоне же концентраций 20–64 % HNO_3 свойства кислоты можно объяснить уменьшающейся с концентрацией диссоциацией (α). Диссоциация здесь доминирует над гидратацией. При переходе к растворам (растворы воды в кислоте) начинается гидратация.

Однако, в нашем диапазоне концентраций кислот 55–60 % степень диссоциации с увеличением HNO_3 резко падает и имеет следующие значения (табл. 1).

Таблица 1 – Значения степени диссоциации от концентрации HNO_3

$\text{HNO}_3, \%$	1	12	23	32	40	56	63,5
$\alpha, \text{д.е.}$	0,997	0,95	0,85	0,72	0,56	0,28	0,16

В области 56–60 % HNO_3 (по сравнению с 10–20 % HNO_3) α уменьшается приблизительно в 5 раз. В разбавленных растворах HNO_3 отсутствуют ионные пары $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{NO}_3^-$. С уменьшением % HNO_3 в растворе больше $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$.

Так как степень электролитической диссоциации α быстро уменьшается с ростом концентрации кислоты

(однако ионы азотной кислоты могут быть полностью гидратированы по всей зоне электролитической диссоциации), дефицита воды не возникает и граница полной гидратации не достигается. Но с ростом концентрации HNO_3 и уменьшением α ионов становится все меньше и их упорядочивающее действие уменьшается – этим можно объяснить поворот изотермы $\Delta S_{\text{HNO}_3}^E$ в сторону возрастания положительных значений в точке примерно 16 % HNO_3 . Ионная гидратация далее все слабее компенсирует разупорядочивание вводимых в раствор порций кислоты. Зависимость ОПМ энтропии от состава представлена на рис. 1.

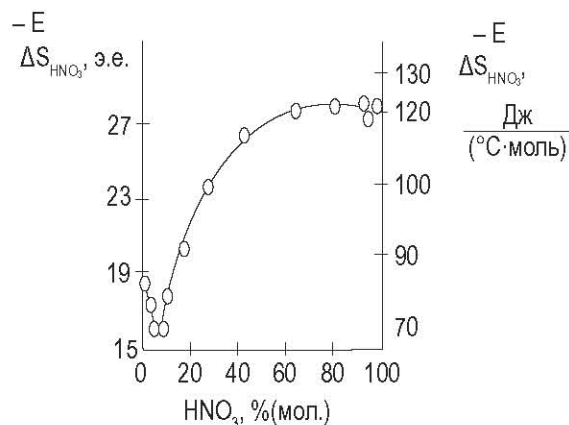


Рисунок 1– Избыточные ОПМ энтропии HNO_3 в зависимости от состава при 40 °С

Из полученных данных (табл. 1) следует, что при росте концентрации HNO_3 в растворе увеличивается комплексообразование $\text{HNO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, повышается прочность гидратов, уменьшается степень электролитической диссоциации кислоты, что приводит к увеличению равновесного парциального давления нитрозного газа над кислотой. Реакция достигает равновесного состояния и не происходит выделение NO в газовую фазу $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$.

При окисленности газа около 50 % и менее взаимодействие N_2O_3 должно протекать так быстро, что скорость растворения по реакции $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$ будет очень большой при низких парциальных давлениях на границе раздела фаз – при этих концентрациях не происходит заметного разложения HNO_2 . Из полученных результатов следует, что, когда приблизительно равны парциальные давления NO и суммы NO_2 с удвоенным количеством N_2O_4 , будут равны скорости абсорбции N_2O_4 и N_2O_3 .

Учитывая опубликованные равновесные данные [5], растворимость N_2O_3 в воде составляет всего лишь 30 % от растворимости N_2O_4 , но при этом полторный оксид взаимодействует в 40 раз быстрее. Результаты обследо-

вания работы промышленных агрегатов производства азотной кислоты показали, что наибольшее отклонение от эффективности тарелок характерно для верхних тарелок абсорбера, где самой окисленной формой азота оставшейся в разбавленных газах, являются NO и NO₂. Парциальное давление N₂O₄ становится столь малым, что происходит взаимодействие через N₂O₃ и образуется HNO₂. Экспериментальные данные показали, что при низких концентрациях реакция сводится к обычной, без взаимодействия физической абсорбции по всему объему кислоты на тарелке.

Результаты испытаний на опытно-промышленной установке Северодонецкого ПО «АЗОТ» приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний на опытно-промышленной установке Северодонецкого ПО «АЗОТ»

Температура HNO ₃ на тарелке, °С	Исходная к-та, %		Полученная к-та, %		Исход. газ, NO _x , %об.	Выхлоп. газ, NO _x , %об.	Общ. степ. абсорбции, доли ед.
	HNO ₃	NO _x в кислоте	HNO ₃	NO _x в кислоте			
25	54,62	0,05	54,81	1,8	1,09	0,16	0,85
25	55,37	0,03	55,57	1,8	1,2	0,17	0,86
25	55,24	1,78	55,38	1,83	0,87	0,34	0,61
25	55,12	1,76	55,26	1,82	1,79	0,66	0,63
24	55,32	0,03	55,33	2,02	1,22	0,13	0,89
24	54,96	0,04	55,17	1,99	1,22	0,12	0,9
24	54,78	0,05	54,97	2,01	1,13	0,11	0,9
22	55,19	0,02	55,4	2,2	0,83	0,05	0,94
22	54,83	0,04	55,05	2,21	1,35	0,08	0,94
22	54,70	0,05	54,94	2,25	1,07	0,05	0,95
22	55,30	0,02	55,51	2,22	1,29	0,09	0,93
22	55,22	2,2	55,38	2,26	1,5	0,44	0,71

Абсорбционная колонна имеет диаметр 1,6 м, высоту 12,8 м, состоит из 10 колпачковых тарелок. Расход газа – 4500 м³/час, линейная скорость газа – 0,62 м/с, плотность орошения – 3,5 м³/час, температура – 22–25 °С.

Запропоновано абсорбційний ефективний метод очищення від оксидів азоту NO_x замість існуючого каталітичного методу із застосуванням природного газу або аміаку. Дослідження даного процесу поглинання відхідних нітрозних газів продукційною азотною кислотою дозволили вперше одержати кількісні значення практичних величин ступенів поглинання, домогтися прийнятих норм щодо викидів в атмосферу NO_x.

Дальнейшие испытания будут проводиться под давлением 0,7; 1 МПа (применительно к работающим в данное время агрегатам) после реконструкции опытно-промышленной установки.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучен процесс поглощения разбавленных нитрозных газов азотной кислотой средней концентрации (55–60 %) при различных технологических и гидродинамических параметрах.
2. Определено, что на степень поглощения оксидов азота оказывают тормозящее влияние растворенные оксиды азота в жидкой фазе.
3. Предложен механизм абсорбции разбавленных нитрозных газов азотной кислотой средней концентрации.
4. Увеличение общей степени абсорбции значительно снизит затраты природного газа на каталитическую очистку.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Мищенко, К.П.** Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. – Л.: Химия, 1996. – 328 с.
2. **Jones** Constitution of solutions HNO₃ 94 %–100 % (mol) / Jones, C.D. Thorn // *Canad. J. Res.*– 1949.– V. 27, N 6. – P. 580–603.
3. **Ingold, C.K.** Spectrum sorption in the system HNO₃–H₂O / C.K. Ingold, D.J. Millen // *J. Chem. Soc.*– 1950.– N 6. – P. 2612–2619.
4. **Gillespie, R.J.** Electrolytic dissociation in the water solutions nitric acid / R.J. Gillespie, E.D. Hughes, C.K. Ingold // *J. Chem. Soc.*– 1950. – № 6 – P. 2552–2558.
5. **Шервуд, Т.** Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. – М.: Химия, 1982. – 696 с.

Поступила в редакцию 25.01.2010

The absorption effective cleaning method against nitrogen oxides NO_x instead of the existing catalytic method using natural gas or ammonia is proposed. Investigation of the process of waste nitrous gases absorption by production nitric acid enables obtaining for the first the quantitative values of practical absorption rate, achieving the accepted standards on NO_x emissions into atmospheric air.