

УДК 661

Т.И. ПЕЧЕНКО, канд. техн. наук, профессор,

В.И. ТОШИНСКИЙ, докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, А.А. ЛИТВИНЕНКО, ассистент  
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

## ОПТИМИЗАЦИЯ СООТНОШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И АБСОРБЦИОННЫХ ОБЪЕМОВ С ЦЕЛЬЮ УМЕНЬШЕНИЯ ЗАТРАТ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ОЧИСТКУ ОТ $\text{NO}_x$ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Рассмотрены условия протекания процессов абсорбции и окисления в колонне синтеза азотной кислоты. Показана возможность уменьшения концентрации оксидов азота на выходе из колонны.

**Ключевые слова:** очистка газа, абсорбция, окисление, азотная кислота, оксиды азота, скорость реакции, константа скорости реакции, степень абсорбции, степень окисления.

Процесс абсорбции оксидов азота представляет собой важную промышленную задачу, существенную не только для производства азотной кислоты, но и для предотвращения атмосферных загрязнений. Эта задача характеризуется также значительной сложностью, что следует из обширной литературы, посвященной данной проблеме [1, 4, 5], однако, несмотря на большое количество публикаций, по-прежнему не выяснено, какая из стадий процесса определяет скорость протекания реакций.

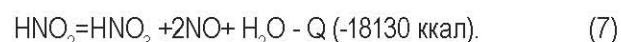
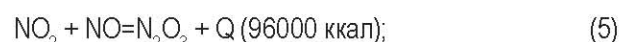
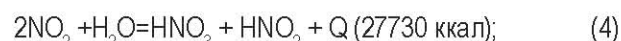
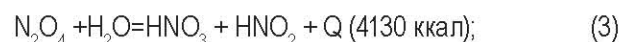
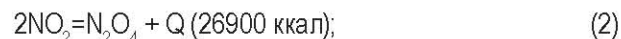
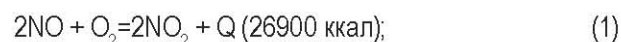
В настоящее время единственным промышленным способом получения азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха с последующим поглощением полученных оксидов азота водой.

Во всех существующих схемах производства азотной кислоты в Украине применяется каталитическая очистка отходящих газов от  $\text{NO}_x$  природным газом [1, 4]. На некоторых заводах за рубежом применяют каталитическое восстановление  $\text{NO}_x$  до свободного азота с помощью аммиака. В агрегатах под давлением 0,716 МПа (УКЛ – мощность 120 тыс. т в год, 348 т/сутки  $\text{HNO}_3$ ) на 1 т кислоты расходуется 120 м<sup>3</sup> природного газа и выдается на сторону 5,22 ГДж пара. В агрегатах АК-72 (мощность 1200 т/сут  $\text{HNO}_3$ ) на 1 т кислоты расходуется 82 м<sup>3</sup> природного газа и выдается на сторону 4,99 ГДж пара. Однако с возрастанием стоимости природного газа и увеличением спроса на него возникает необходимость решать проблему будущего производства азотной кислоты и одновременно – экологические, энерготехнологические и экономические задачи.

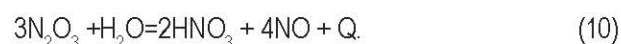
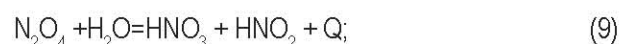
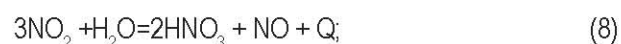
Целью данной работы явилось уменьшение выхлопа нитрозных газов за счет более глубокой абсорбции  $\text{NO}_x$  в абсорбционных колоннах, а следовательно, и умень-

шение количества природного газа (или аммиака) на его очистку.

Основные реакции, протекающие в разных фазах, по которым образуется азотная кислота в промышленных абсорберах, могут быть представлены уравнениями [1, 2, 4]



Суммарные реакции образования азотной кислоты принято представлять следующими уравнениями



Принципиальная причина эмпирического подхода к конструированию промышленных абсорбционных ко-



лонн состоит в том, что существует несколько оксидов азота (от  $N_2O$  до  $N_2O_5$ ), из которых оксиды  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$  и  $N_2O_4$  играют важную роль в реакциях и диффузионных процессах, происходящих как в газовой, так и в жидкой фазах [4]. Кроме того, установлено, что  $HNO_3$  и  $HNO_2$  присутствуют в обеих фазах и могут образовываться в каждой из них. Лишь в последнее время, используя диффузионную теорию, учитывающую взаимодействие, удалось интерпретировать лабораторные эксперименты, в результате чего были определены некоторые важные физические свойства, в частности – растворимость газов в воде и скорость взаимодействия в жидкой фазе.

К реакциям, представляющим собой необычную три-молекулярную реакцию с кажущимся отрицательным температурным коэффициентом, много лет назад изученную Боденштейном, относится реакция  $2NO+O_2=2NO_2$ . Остается нерешенным вопрос о скорости образования  $HNO_3$  и  $HNO_2$  в газовой фазе, а также перехода их в жидкую фазу [6].

Несмотря на большие усилия, по-прежнему не совсем ясно, какая из стадий определяет скорость протекания реакций, но известно, что окисление  $2NO+O_2=2NO_2$  и полимеризация  $2NO_2=N_2O_4$  протекают в газовой фазе, поглощение  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  и  $N_2O_3$  – в основном в жидкой фазе. От соотношения окислительных и абсорбционных процессов и условий их протекания зависит концентрация и количество  $NO_x$  в отходящих газах после абсорбционной колонны. Каждый из этих процессов заслуживает особого внимания, поэтому на каждом из них остановимся в отдельности.

С понижением температуры и повышением давления равновесие сдвигается в сторону образования  $NO_2$ . Как установлено Боденштейном, окисление оксида азота протекает по уравнению третьего порядка [6]

$$\frac{dP_{NO_2}}{dt} = K \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}^2, \quad (11)$$

где  $K$  – константа скорости реакции, которая выражается в различных единицах;

$K_c$  – значение константы при концентрациях оксида азота и кислорода, выраженных в молях/л;

$K_p$  – значение константы при концентрациях, выраженных в парциальных давлениях, в атм.;

$K\%$  – значение константы скорости реакции при концентрациях, выраженных в объемных процентах при 1 ата.

Авторами расчетным путем были определены константы скорости реакции при различных температурах (давление 1 ата, время в секундах).

Для получения  $K\%$  выше 1 ата значения  $K\%$  при 1 ата умножают на  $P^2$  (квадрат давления, выраженный в ата).

**Таблица 1 – Константы скорости реакции**

**окисления оксида азота**

Температура, °С	Константа скорости реакции		
	$K_c$	$K_p$	$K\%$
0	$3,48 \cdot 10^4$	69,3	0,006930
30	$2,65 \cdot 10^4$	42,8	0,004280
60	$2,18 \cdot 10^4$	29,2	0,002920
90	$1,80 \cdot 10^4$	21,0	0,002100

Процесс окисления  $NO$  в  $NO_2$  в основном протекает в диффузионной области в газовой фазе (между тарелками абсорбционной колонны), и с повышением давления константа скорости уменьшается.

В жидкой фазе окисление  $NO$  в  $NO_2$  протекает лишь на 4–5 %.

Значения константы скорости реакции (при постоянной температуре 20 °С) представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Константа скорости реакции окисления оксида азота при 20 °С

Давление, ата	1	2	3	4	5	6
$K_p$	55,3	51,0	45,9	41,4	36,6	31,0

Константа равновесия реакции  $2NO+O_2=2NO_2$  выражается уравнением

$$K_1 = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2}. \quad (12)$$

При температурах, которые поддерживаются в процессе переработки оксидов азота в азотную кислоту,  $NO_2$  частично полимеризуется в  $N_2O_4$ . Чем ниже температура нитрозных газов, тем большее количество диоксида азота находится в виде  $N_2O_4$  [4, 6].

Расчеты авторов по влиянию температуры, давления, концентрации оксида азота на скорость окисления  $NO$  в  $NO_2$  привели к следующим численным данным для 95 %-ного окисления  $NO$  до  $NO_2$ :

1 – начальное содержание газа  $NO$  – 8,85 % об.,  $O_2$  – 7,15 % об. Время окисления при 1 атм. и 20 °С – 252,5 с; при 1 атм. и 50 °С – 401 с;

2 – начальный состав газа прежний. При 1 атм. и 20 °С – 252,5 с; при 5 атм. и 20 °С – 10,25 с;

3 – скорость окисления  $NO$  в  $NO_2$  пропорциональна квадрату концентрации оксида азота и прямо пропорциональна концентрации кислорода, в общем являясь пропорциональной кубу давления.

Результаты расчетов при 1 атм и 20 °С приведены в табл. 3.

Для существующих систем производства азотной кислоты с целью уменьшения концентрации  $NO_x$  в газах после абсорбции необходимо:

- изменять расстояние между тарелками колонны так, чтобы степень окисления  $NO$  в  $NO_2$  увеличивалась;

- охлаждать газовую смесь в определенной части колонны.

Только оптимизация всех факторов по высоте колонны даст увеличение степени окисления.

Изменять давление, концентрацию  $\text{NO}_x$  невозможно – эти факторы задаются при проектировании системы, при оптимизации отделения конверсии аммиака заданной производительности.

**Таблица 3 – Время протекания реакции окисления оксида азота**

Концентрация, % об.		Время, необходимое для 95 %-ного окисления, с
NO	O <sub>2</sub>	
8,85	7,15	252
4,42	4,00	765
1,00	1,70	5450

На основании вышеизложенного – для оптимизации процесса окисления NO в  $\text{NO}_2$  необходимо изменять окислительные объемы между тарелками колонны, оставляя общий окислительный объем постоянным, т.е. высота колонны должна быть проектной, а оптимизировать абсорбционные объемы необходимо в зависимости от изменения состава газа по высоте колонны.

Также от многих факторов зависит оптимизация абсорбционных объемов. Основными факторами, влияющими на протекание абсорбционного процесса, полностью поглощения оксидов азота и скорость превращения их в азотную кислоту, являются:

- концентрация кислоты в поглощающей жидкости;
- температура на тарелках;
- концентрация и состав нитрозных газов;
- величина поверхности соприкосновения газовой и жидкой фаз;
- давление;
- скорость газов.

В абсорбционном процессе каждый из этих факторов заслуживает особого внимания. Ниже приведем некоторые теоретические соображения и опытные данные по влиянию этих факторов.

В существующей абсорбционной колонне нельзя изменить скорость газа, концентрацию продукционной кислоты, концентрацию газа и его окисленность на входе в колонну, давление в колонне. Однако можно оптимизировать высоту перелива жидкости на тарелках, а следовательно, поверхность соприкосновения фаз и время пребывания газа в слое жидкости. В свою очередь высота перелива увеличивает гидравлическое сопротивление и ведет к падению перепада давления и потере его. Необходимо перераспределить высоту перелива на тарелках, но общее падение давления в колонне должно оставаться проектным.

Стремление к возможно полному поглощению оксидов азота заставляет исследователей создавать условия, которые обеспечивали бы полноту абсорбции. Результаты многочисленных исследований доказали, что с повышением концентрации абсорбционные свойства поглощающей жидкости резко падают, особенно после концентрации 45 %. В большей степени это относится к слабым концентрациям нитрозных газов – менее 2 % об.  $\text{NO}_x$ . Последнее обстоятельство заставляет во всех установках производства азотной кислоты применять противоток: вода и слабая (< 20 % об.) кислота встречаются со слабым газом (< 2 % об.  $\text{NO}_x$ ).

Из вышеизложенного следует, что для интенсификации процесса абсорбции в существующей абсорбционной колонне необходимо изменять высоту перелива в определенных частях абсорбционной колонны. Анализ работы абсорбционной колонны, по высоте которой изменяются параметры, показал следующее:

- низ колонны (1–14 тарел.) – концентрация кислоты 57–59 %, газ – 6,7 % об.  $\text{NO}_x$ , окисленность газа – 95–96 %, температура – 50–55 °С;
- средняя часть (15–25 тарел.) – концентрация кислоты 40–25 %, газ – 5–2 % об.  $\text{NO}_x$ , окисленность газа – 65–60%, температура – 30 °С;
- верх колонны (26–45 тарел.) – концентрация кислоты 20–0 %, газ – 2–0,1 % об.  $\text{NO}_x$ , окисленность газа – 50 %, температура – 30 °С.

Теоретические исследования проведены для следующих условий: содержание  $\text{NO}_2$  в газе – 0,1–20 % об., концентрация кислоты – 5–60 %, температура по высоте колонны – 25 °С.

Зависимость степени абсорбции от вышеуказанных факторов приведена в табл. 4.

**Таблица 4 – Зависимость степени абсорбции оксидов азота**

Концентрация $\text{HNO}_3$ , %	Содержание $\text{NO}_2$ в газе, % об.							
	0,1	1	2	4	6	8	10	20
5	0,850	0,965	0,980	0,985	0,986	0,991	0,993	0,995
10	0,705	0,925	0,955	0,970	0,976	0,980	0,985	0,990
20	0,399	0,825	0,890	0,931	0,946	0,955	0,963	0,975
30	0,114	0,645	0,775	0,845	0,877	0,900	0,914	0,941
40	0,015	0,345	0,531	0,652	0,731	0,765	0,790	0,865
50	–	0,075	0,141	0,312	0,399	0,461	0,515	0,630
60	–	0,003	0,015	0,039	0,062	0,082	0,102	0,102

Из табл. 4 видно, что при низких концентрациях азотной кислоты даже незначительное увеличение концентрации диоксида азота резко повышает степень поглощения. Но, начиная от 3–5 %-ного содержания  $\text{NO}_2$ , всякое увеличение концентрации  $\text{NO}_2$  лишь незначи-



тельно повышает степень абсорбции. Увеличению концентрации NO<sub>2</sub> может быть положен предел из-за изменения состава воздушно-аммиачной смеси. Необходимо иметь в виду, что при поглощении высших оксидов азота часть их, по уравнению 3NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 2HNO<sub>3</sub> + NO, снова выделяется в виде NO в газовую фазу.

Общее количество оксидов, подлежащих окислению, равно

$$1 + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^3 = 1,5,$$

т.е. должно быть окислено в 1,5 раза больше первоначального количества оксидов азота, поступающих в абсорбционную колонну, для чего необходим добавочный кислород, количество которого определяется уравнением



Количество O<sub>2</sub> = 1,5NO + C, где C – избыток кислорода (обычно колеблется от 3 до 6 %) от теоретического.

Соотношение между степенью окисления и абсорбцией по высоте абсорбционной колонны, на основании обследования системы АК-72, характеризуется следующими данными: абсорбционная колонна – диаметр 4 м, 45 тарелок, расстояние между тарелками 1–30 – 1,1 м, 31–45 – 0,8 м. Значения содержания компонентов газа по тарелкам колонны приведены в табл. 5.

**Таблица 5 – Зависимость степени абсорбции оксидов азота от концентрации оксидов азота и азотной кислоты**

№№ тарелок	Кол-во газа на входе, м <sup>3</sup> /час		Кол-во газа на выходе, м <sup>3</sup> /час		Концентрация HNO <sub>3</sub> , %	Температура, °С
	100 % HNO <sub>3</sub>		100 % HNO <sub>3</sub>			
	NO	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>		
1	4,8	213	15,5	181	59,1	51
5	10	119	20	88,6	51,2	41
10	8,4	43,1	12,9	29,4	31,0	35
15	5,6	15,8	7,0	11,4	14,1	32
20	3,8	7,7	4,3	6,0	7,0	30
25	2,8	4,4	3,1	3,3	3,8	29
30	2,3	2,2	2,4	1,7	1,8	31
35	1,8	1,4	1,9	1,1	0,9	32
40	1,5	1,1	1,55	0,9	0,6	28
45	1,1	0,9	1,12	0,8	0,04	28

Результаты обследования АК-72 позволили рассчитать процент окисления NO и процент абсорбции NO<sub>2</sub> по тарелкам колонны. Результаты расчета приведены в табл. 6.

**Таблица 6 – Степень окисления и абсорбции по тарелкам колонны**

№№ тарелок	% окисления NO	% абсорбции NO <sub>2</sub>
1	69,0	15,0
5	50,0	25,8
10	35,0	31,8
15	20,45	27,8
20	10,3	22
25	9,6	25
30	4,1	22,7
35	5,25	21,4
40	3,2	18
45	1,78	11

Из данных таблицы видно, что в начале процесса абсорбция отстает от окисления, а в конце, наоборот, окисление начинает отставать от абсорбции. Иными словами, скорость окисления больше скорости абсорбции в начале абсорбционного процесса, но затем (с уменьшением парциальных давлений NO и NO<sub>2</sub>) скорость окисления становится меньше скорости поглощения.

### ВЫВОДЫ

1. Для увеличения скорости абсорбции необходимо увеличить (на 0,02 м) высоту перелива на тарелках с 1-й по 15-ю, а с 16-й по 31-ю – уменьшить на 0,02 м.
2. Для увеличения скорости окисления NO в NO<sub>2</sub> необходимо увеличить (на 0,6 м) расстояние между тарелками с 30-й по 45-ю, а в начале процесса – с 1-й до 30-й – уменьшить на 0,3 м.
3. Предложенные мероприятия позволили уменьшить на 12 % выхлоп из абсорбционных колонн, тем самым уменьшить на 12 % расход природного газа на каталитическую очистку.
4. Расчет перераспределения соотношения абсорбционных и окислительных объемов в колонне по сравнению с проектными данными показал, что глубина водно-кислотной абсорбции возросла для агрегата большой единичной мощности (АК-72) на 24 %. Экономия природного газа на каталитическую очистку составила 0,202 м<sup>3</sup>/т кислоты. Производительность агрегата АК-72 – 1200 т/сут 100 % HNO<sub>3</sub>.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Атрощенко, В.И.** Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, С.Н. Каргин. – М. : Химия, 1970. – 496 с.
2. Процеси та апарати хімічної технології : підруч. : у 2 ч. Ч. 1 / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, А.П. ГОТЛІНСЬКА, В.О. ЛЕЩЕНКО,

- І.О. Нечипоренко, І.С. Чернишов ; Нац. техн. ун-т «Харк. політехн. ін-т». – Х., 2007. – 616 с.
3. Процеси та апарати хімічної технології: підруч. : у 2 ч. Ч. 2 / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, А.П. ГОТЛІНСЬКА, В.О. ЛЕЩЕНКО, І.О. НЕЧИПОРЕНКО, І.С. ЧЕРНИШОВ ; Нац. техн. ун-т «Харк. політехн. ін-т». – Х., 2007. – 540 с.
  4. **Олевский, О.М.** Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / под ред. О.М. Олевского. – М. : Химия. 1985. – 400 с.
  5. Кинетика абсорбционных процессов / под ред. В.И. Атрощенко. – Х., 1976. – 166 с.
  6. **Шервуд, Т.** Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. – М. : Химия, 1982. – 696 с.

*Поступила в редакцию 10.04.2012*

Розглянуто умови перебігу процесів адсорбції та окислення в колоні синтезу азотної кислоти. Показано можливість зменшення концентрації оксидів азоту на виході з колони.

The article describes conditions of absorption and oxidation processes during synthesis of nitric acid; possibility of reducing nitrogen oxides concentration at the outlet is shown.