

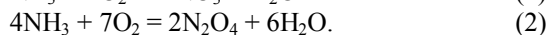
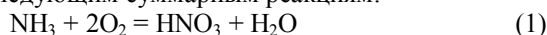
ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССА ОХЛАЖДЕНИЯ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ НА ВЫХОД ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА - ДОАЗЕОТРОПНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

А.Б. Шестозуб, Ю.А. Христенко, Н.Т. Тищенко, Н.А. Олейник

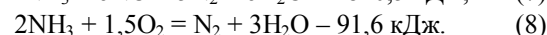
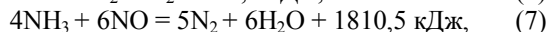
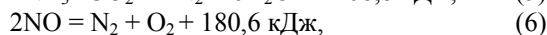
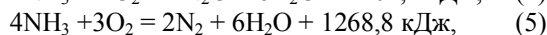
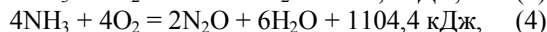
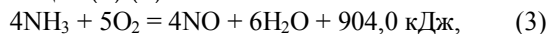
В статье приведен анализ влияния методов охлаждения нитрозных газов (НГ) на выход побочного продукта – доазеотропной азотной кислоты при производстве концентрированной азотной кислоты или четырёхоксида азота. Рассмотрены также методы вывода реакционной воды из НГ.

Ключевые слова: четырёхокись азота, азотная кислота, нитрозные газы, реакционная вода.

Основным сырьем для производства азотной кислоты (HNO_3) и четырёхоксида азота/динитроген тетраоксида (N_2O_4) в современной промышленности является аммиак. Процесс его переработки протекает по следующим суммарным реакциям:

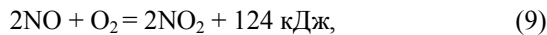


В начальной стадии процесса производства концентрированной HNO_3 или N_2O_4 окислением аммиака воздухом в контактных аппаратах на платиноидных катализаторах получают нитрозные газы (НГ), содержащие оксиды азота, кислород, азот, пары воды, см. реакции (3)-(8):

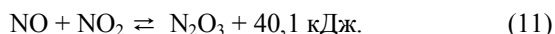
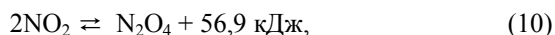


Окисление протекает в диапазоне высоких температур $800 \div 950^\circ\text{C}$ под атмосферным или повышенным давлением. Выходящие из контактного аппарата НГ подвергаются ступенчатому охлаждению: вначале в «котле-утилизаторе тепловой энергии», а затем в холодильнике. В результате температура НГ понижается с $800 \div 950^\circ\text{C}$ до около 50°C .

В НГ после окисления аммиака и образования оксида азота (II) - NO, остается значительное количество кислорода, который при снижении температуры ниже 700°C окисляет NO до оксида азота (IV) - NO_2 :



Затем NO_2 может димеризироваться до N_2O_4 и взаимодействовать с NO, образуя оксид азота (III), см. реакции (10), (11):



Соотношение между их количествами определяется в основном температурными условиями. С понижением температуры и повышением давления равно-

весие реакции (9) смещается в сторону образования диоксида азота NO_2 . Величина константы скорости реакции, протекающей по уравнению (9), [1, 2], с увеличением давления уменьшается (см. рис. 1), а значение скорости процесса окисления NO возрастает (см. рис. 2).

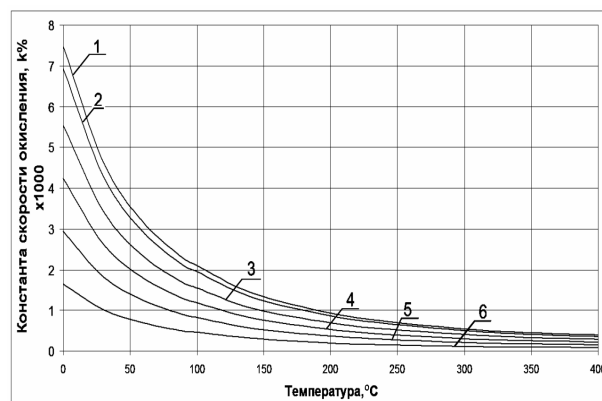
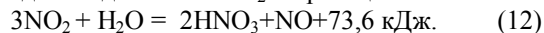


Рис.1. Влияние температуры и давления на константу скорости окисления оксида азота (II) воздухом: 1 – 0,1 МПа, 2 – 0,2 МПа, 3 – 0,4 МПа, 4 – 0,6 МПа, 5 – 0,8 МПа, 6 – 1,0 МПа.

При этом снижение температуры в диапазоне от 400 до 200°C приводит к увеличению значения константы скорости окисления значительно меньше, чем в диапазоне температур в пределах от 200 до 0°C . Отмеченное явление используют в промышленной практике [1, 2] производства азотной кислоты, где предварительное охлаждение НГ после реактора окисления аммиака ведут до $190 \div 210^\circ\text{C}$.

На стадии охлаждения НГ до температуры 50°C неизбежна конденсация паров воды и последующее взаимодействие полученного конденсата H_2O с диоксидом азота NO_2 по реакции:



На образование HNO_3 расходуется NO_2 . При этом, чем выше концентрация полученного раствора HNO_3 , тем больше потери NO_2 и соответственно меньше выход готового продукта (N_2O_4). Кроме того, в процессе образуется, так называемая, реакционная вода, см. уравнения (1) и (2). Следовательно, при производстве концентрированной азотной кислоты или жидких оксидов азота (N_2O_4) необходимо обеспечить максимальное удаление из системы образующейся воды [1].

Шестозуб Анатолий Борисович - ДГТУ, канд. техн. наук, доцент, e-mail: absh@ua.fm.

Христенко Юрий Алексеевич – ФГУП «НИИМаш», канд. техн. наук, e-mail: mail@niimashspace.ru.

Тищенко Николай Тарасович – ООО НИП «ДИЯ», e-mail: diyaon@diyaorg.dp.ua.

Олейник Николай Андреевич – ДГТУ, e-mail: olmyk@ua.fm.

Одним из способов минимизации потерь диоксида азота NO_2 при охлаждении НГ после контакт-

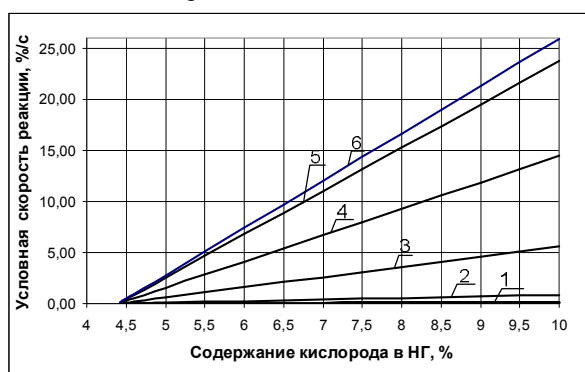


Рис.2. Влияние содержания кислорода в нитрозном газе и давления на скорость окисления оксида азота (II) воздухом при температуре 100°C и содержании NO в НГ 9,0% об.: 1 – 0,1 МПа, 2 - 0,2 МПа, 3 - 0,4 МПа, 4 - 0,6 МПа, 5 - 0,8 МПа, 6 - 1,0 МПа.

ного аппарата является интенсификация процесса охлаждения НГ в «скоростных холодильниках-конденсаторах». При поддержании в таких устройствах рабочего давления близким к атмосферному можно достичь снижения концентрации HNO_3 в растворе с образующимся конденсатом реакционной водой до 3-х процентов [1,2].

Традиционная интенсификация процесса охлаждения путем увеличения теплообменной поверхности имеет ограничение, т.к. такому процессу охлаждения сопутствует также увеличение времени пребывания НГ и процесс ускоренного окисления NO в NO_2 , см. реакцию (9), с последующим превращением NO_2 по реакции (12) в HNO_3 [1, 2]. Применение теплообменных аппаратов (ТА), приведенных, например, в [3] позволит интенсифицировать процесс охлаждения, что сократит время пребывания НГ в ТА и тем самым снизится концентрация HNO_3 в водном конденсате.

Достичь высоких скоростей охлаждения газа возможно при его изоэнтальпном расширении в детандерном цикле. Такой способ широко применяется в криогенной технике при получении жидкого кислорода на воздуходелительных установках. Применение турбодетандеров низкого давления (турбодетандера Капицы) с учётом того, что компоненты НГ обладают сравнительно высокой температурой инверсии [4], позволит охлаждать эти газы. Следует отметить, что изоэнтальпное расширение с целью охлаждения НГ экспериментально не исследовалось.

Влияние содержания кислорода в нитрозном газе на скорость окисления оксида азота (II), см. рис.2. Как видно из этого рисунка снижение концентрации кислорода уменьшает скорость окисления NO , особенно при повышенных давлениях.

Однако, снижение концентрации кислорода путём уменьшения количества воздуха ограничено, по условиям исключения образования взрывоопасной смеси в контактном аппарате. К тому же, отсут-

ствие избытка кислорода в реакциях (3) – (5) ведёт к неполному окислению NH_3 и его попаданию на последующие стадии переработки НГ, где могут образовываться весьма нежелательные нитриты и нитраты аммония [2].

Иным направлением уменьшения содержания кислорода в НГ является его химическое связывание, в частности, путём выжигания природным газом (CH_4). Однако, введение CH_4 в систему с оксидами азота, парами воды и кислородом при сравнительно высоких температурах будет приводить к образованию ряда соединений (HCN , CO , HCOOH , CH_3OH , CH_3NO и др.) [5], также нежелательных для дальнейшей переработки НГ.

Кроме того, для выжигания кислорода в НГ возможно использование чистого водорода или азото-водородной смеси, применяемой для синтеза аммиака. Это позволит получить весьма чистый оксид азота (II), что повысит эффективность его последующей химической переработки [6]. Вода в этом случае выводится в виде конденсата, содержащего 0,3% HNO_3 , т.е. практически без расходования полученных оксидов азота. По нашему мнению, содержание HNO_3 в конденсате может быть ещё ниже, если выжигание кислорода производить непосредственно после окисления аммиака, а не после котла утилизатора.

Однако, реализация способа сопряжена со значительными дополнительными издержками, а выделение жидких оксидов азота из нитрозного газа конденсацией при температурах минус ($10-15^\circ\text{C}$) и давлении порядка 0,1 МПа оставляет в отходящих газах довольно значительное количество оксидов азота (содержание в газе - до 3% об.). При такой концентрации их обезвреживание каталитическим восстановлением аммиаком невозможно. Снижение содержания оксидов в этих газах может достигаться путем разбавления воздухом, предварительной физической абсорбцией азотной кислотой сверхкритической концентрации или хемосорбцией частью реакционной воды.

Применение физической абсорбции несконденсировавшихся оксидов азота сверхкритической азотной кислотой связано с дополнительными энергозатратами на охлаждение до температур порядка 0°C и нагреванием до $70-80^\circ\text{C}$ больших количеств газа и жидкости.

Для подавления кислотообразования при охлаждении НГ путём увеличения концентрации продуктов реакции (12) часто применяют контактное охлаждение растворами HNO_3 . При этом можно достичь параметров процесса, при которых азотная кислота не образуется и даже разлагается, окисляя NO .

Количество паров воды, остающихся в НГ при контактном охлаждении путем барботирования через слой HNO_3 , определяется парциальным давлением водяного пара над раствором HNO_3 , подаваемой на контактирование и соответственно поддерживаемыми рабочими параметрами процесса - температурой и давлением.

Так, например, при проведении экспериментальных исследований на установке, моделирующей процесс переработки аммиака в HNO_3 под давлением 0,7 МПа с барботажным холодильником-конденсатором получены данные, после математической обработки которых найдены уравнения (13) – (15), см. табл., адекватно описывающих зависимость параметров процесса от различных факторов. Согласно экспериментальным данным максимальная степень выделения реакционной воды может достигать 99,5%, при этом содержание оксидов азота в нитрозном газе на выходе из барботажного холодильника-конденсатора – 33,5 % об. Однако реакционная вода в этом случае конденсируется в виде раствора азотной кислоты сравнительно высокой концентрации 38 ÷ 47 %. Для вывода её в «чистом» виде необходимо провести дистилляцию с получением воды в дистилляте. Достижение в дистилляте содержания HNO_3 ниже 0,1 % наблюдалось при высоких количествах флегмы, что, естественно, требует повышенных расходов энергии.

В промышленных условиях практически достижимой концентрацией HNO_3 в дистилляте есть 1%, что затрудняет его использование вне производств азотной кислоты, а обезвреживание связано с дополнительными издержками.

С другой стороны, растворы доазеотропной азотной кислоты, образующиеся при охлаждении НГ и имеющие концентрацию менее 56% HNO_3 , не востребованы на рынке, т.к. не соответствуют нормативным документам (ГОСТ, ОСТ и ТУ) и их утилизация вне крупных химических производств ведёт к дополнительным затратам.

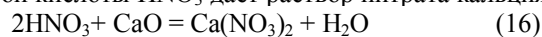
Известно применение способа охлаждения НГ путем его контактирования с растворами азотной кислоты. Реализация такого способа связана с принудительной подачей растворов HNO_3 , а используемые при этом аппараты – барботажные холодильники-конденсаторы имеют сложное устройство и изготавливаются из материалов с повышенной коррозионной стойкостью, например, из титана марки ВТ1-0.

Известны также способы по выделению реакционной воды из НГ (осушке) путем применения водопоглощающих веществ. Для этого горячие НГ пропускают через расплавы солей с получением их растворов, из которых упариванием выводят реакционную воду. В этом случае выводится практически чистая вода. Однако, попадание в раствор небольших количеств HNO_3 , что возможно вследствие процессов происходящих в НГ, будет создавать проблемы, связанные с термической нестабильностью азотной кислоты.

Для случая переработки НГ в жидкие оксиды азота при контактировании газа с расплавами солей последние будут попадать, в тех или иных количествах, в конденсирующиеся оксиды, что потребует дополнительных операций и затрат при получении конечного продукта необходимого качества.

По нашему мнению, вывод чистой воды путем упаривания растворов некоторых солей возможен в ином варианте. Закисленный конденсат, получен-

ный при охлаждении НГ, нейтрализуют веществами, которые дают устойчивые и пользующиеся рыночным спросом нитраты. Такими нейтрализующими веществами могут быть аммиак, кальцинированная сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , известняк CaCO_3 , негашеная известь CaO (пушенка) или известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Наиболее эффективной является пушенка, которая при взаимодействии с раствором слабой кислоты HNO_3 дает раствор нитрата кальция.



Полученный в реакции раствор нитрата кальция обычно подвергают упариванию, что в итоге приводит к удалению реакционной воды и соответственно к осушке полезного побочного продукта $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Такой способ удаления реакционной воды отвечает требованиям экологической безопасности. Естественно, что образующийся $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – побочный продукт, в который перерабатывается соответствующее количество полученных при окислении аммиака оксидов азота. С ним уйдет часть реакционной воды, а основное ее количество будет выводиться в виде чистого конденсата упаривания, что проверено многолетней промышленной практикой при производстве кальциевой селитры [2, 7].

Применение аммиака для нейтрализации кислого конденсата имеет преимущество только в случае получения раствора нитрата аммония (аммиачной селитры), как побочного продукта, и вывода с ним всей реакционной воды, потому что при упаривании указанных растворов в конденсате будет находиться аммиак.

Выводы

1. Основным промышленным способом вывода реакционной воды из нитрозных газов, получаемых при контактном окислении аммиака воздухом, является ступенчатая конденсация паров воды в котлах-утилизаторах и холодильниках.

2. Снижение интенсивности охлаждения НГ увеличивает выход побочного продукта – доазеотропной азотной кислоты, особенно при повышенных давлениях протекания процесса охлаждения.

3. Рассмотрены различные способы, обеспечивающие снижение потерь оксидов азота при охлаждении нитрозных газов, и показана их эффективность.

4. Перспективным направлением вывода реакционной воды может являться применение интенсифицирующего процесс охлаждения детандерного цикла, обеспечивающего изэнтропное расширение НГ.

5. Переработка НГ с исключением получения доазеотропной азотной кислоты, как малоценного побочного продукта, т.е. полная переработка оксидов азота в концентрированную азотную кислоту или жидкие оксиды азота требует применения дополнительных технологических приемов и дорогостоящего оборудования, что увеличивает затраты.

6. Рекомендуется повышать эффективность выделения реакционной воды из НГ за счет интенсификации их охлаждения с нейтрализацией полученного кислого конденсата аммиаком, кальциниро-

ванной содой, поташом, известняком, негашеной известью. При упаривании образованных растворов нитратов можно будет получать более ценный и менее опасный побочный продукт, чем доазеотропная азотная кислота, а также практически чистый водяной конденсат.

Литература

1. Атрошенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. - 3-е изд. перераб. и доп. - М.: Химия, 1970. - 493с.

2. Справочник азотчика. Производство азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Техника безопасности производства связанного азота и органических продуктов. - 2-е изд., перераб., М.: Химия, 1987. - 464с.

3. Дрейцер Г.А. Проблемы создания компактных теплообменных аппаратов // Теплоэнергетика, 1995, № 3, с. 11-19.

Уравнения процесса выделения реакционной воды при охлаждении НГ в барботажном холодильнике-конденсаторе на экспериментальной установке под давлением 0,7 МПа

Формула	Интервал варьирования факторов	Примечания
1. Степень выделения воды: $Y_1 = 103,1693 - 0,2055t_{\text{вых}} + 0,1895 C_{\text{HNO}_3}^{\text{ax}} - 0,4143L - 0,0729t_{1\text{-я тар.}} + 6,3175w - 0,0161t_{\text{ax}} - 0,1131 C_{\text{NH}_3} \quad (13)$	$C_{\text{HNO}_3}^{\text{ax}} = 40 \div 60 \%$ $C_{\text{NH}_3} = 8,2 \div 10,2\%$ $L = 2,2 \div 4,96 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ $w = 0,33 \div 0,47 \text{ м/с}$ $t_{\text{ax}} = 130 \div 180^\circ \text{C}$ $t_{\text{вых}} = 40 \div 80^\circ \text{C}$ $t_{1\text{-я тар.}} = 70 \div 88^\circ \text{C}$	$C_{\text{HNO}_3}^{\text{ax}}$ - концентрация исходной HNO_3 , % масс. C_{NH_3} - концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, % об. L - плотность орошения, $\text{м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ w - линейная скорость НГ, м/с. t_{ax} - температура НГ на входе в барботажный холодильник-конденсатор (БХК), $^\circ \text{C}$. $t_{\text{вых}}$ - температура НГ на выходе из БХК, $^\circ \text{C}$. $t_{1\text{-я тар.}}$ - температура жидкости на первой тарели БХК, $^\circ \text{C}$. Относительная погрешность расчета по формулам (13) - (15) не превышает 11%.
2. Концентрация оксидов азота в НГ после выделения воды: $Y_2 = 7,3487 + 0,1656 C_{\text{HNO}_3}^{\text{ax}} - 0,4602L + 0,8690 C_{\text{NH}_3} - 0,0124t_{\text{вых}} + 0,0858t_{1\text{-я тар.}} - 0,0739t_{\text{ax}} + 16,0820w \quad (14)$		
3. Концентрация HNO_3 на выходе из конденсатора: $Y_3 = 65,3807 - 0,3401t_{1\text{-я тар.}} + 0,4293 C_{\text{HNO}_3}^{\text{ax}} + 0,2390L - 55,6682w - 1,4539 C_{\text{NH}_3} + 0,0517t_{\text{ax}} + 0,0329t_{\text{вых}} \quad (15)$		

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт машиностроения» (ФГУП «НИИМаш»), Российская Федерация.
 Днепродзержинский государственный технический университет (ДГТУ), Украина.
 ООО «Научно-инновационное предприятие «ДИЯ» (ООО НИП «ДИЯ»), Украина.

INFLUENCE OF COOLING METHOD INTENSITY OF NITROUS GASES ON OUTPUT OF BY-PRODUCT – NON-AZEOTROPIC NITRIC ACID

A.B. Shestozub, Yu.A. Khristenko, M.T. Tyshchenko, M.A. Oliynyk

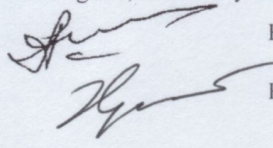
An analysis of influence of nitrous gases cooling methods on output of by-product – non-azeotropic nitric acid for manufacturing of strong nitric acid or dinitrogen tetraoxide is given in the present paper. Also methods of removal from nitrous gases are considered.

Key words: dinitrogen tetraoxide, nitric acid, nitrous gases, reactionary water.



А.Б. Шестозуб

М.Т. Тищенко



Н.А. Олийнык

Ю.А. Христенко