

УДК 661.566.7:661.98

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

А.Б. Шестозуб*, Ю.А. Христенко**, Н.Т. Тищенко***, Н.А. Олийнык*
absh@ua.fm, mail@niimashspace.ru, diyaon@diyaorg.dp.ua, olmyk@ua.fm

* Днепродзержинский государственный технический университет
** ФГУП «Научно-исследовательский институт машиностроения»
*** ООО «Научно-инновационное предприятие «ДИЯ»

Ключевые слова: аммиак, азотная кислота, нитрозный газ, реакционная вода, четырёхокись азота.

Аннотация

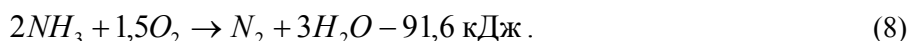
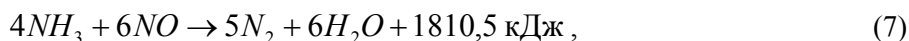
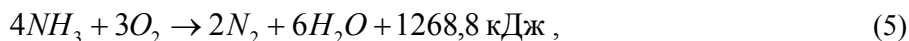
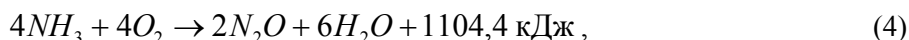
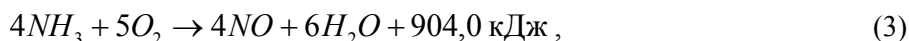
В настоящей работе приведен анализ влияния методов охлаждения нитрозных газов на выход побочного продукта – доазеотропной азотной кислоты при производстве концентрированной азотной кислоты или четырёхокси азота. Рассмотрены методы вывода реакционной воды из нитрозных газов. Рекомендуется повышать эффективность выделения реакционной воды из нитрозных газов за счет интенсификации их охлаждения, что снижает расход окислов азота на образование побочного продукта. Кроме того, получаемый побочный продукт может быть нейтрализован аммиаком, кальцинированной содой, поташом, известняком, негашеной известью. Рекомендованные способы удаления реакционной воды отвечают требованиям экологической безопасности. Аргументы, приведенные в настоящей работе доказывают, что переработка нитрозного газа 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 на основной продукт.

Основным сырьем для производства азотной кислоты (HNO_3) и четырёхокси азота/динитроген тетраоксида (N_2O_4) в современной промышленности является аммиак. Процесс его переработки протекает по следующим суммарным реакциям (1) и (2):





В начальной стадии процесса производства концентрированной HNO_3 или N_2O_4 окислением аммиака воздухом в контактных аппаратах на платиноидных катализаторах получают нитрозный газ (НГ), содержащий 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 подвергают ступенчатому охлаждению: вначале в «котле-утилизаторе тепловой энергии», а затем в холодильниках. В результате температура НГ понижается с $800 \div 950^\circ\text{C}$ до значения 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 по следующей реакции:



Затем NO_2 может димеризировать до N_2O_4 и взаимодействовать с NO , образуя оксид азота (III)- N_2O_3 , см. реакции (10), (11):



Соотношение между количествами компонентов в НГ определяется в основном температурными условиями. С понижением температуры и повышением давления равновесие реакции (9) смещается в сторону образования диоксида азота

NO_2 . Значение 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).

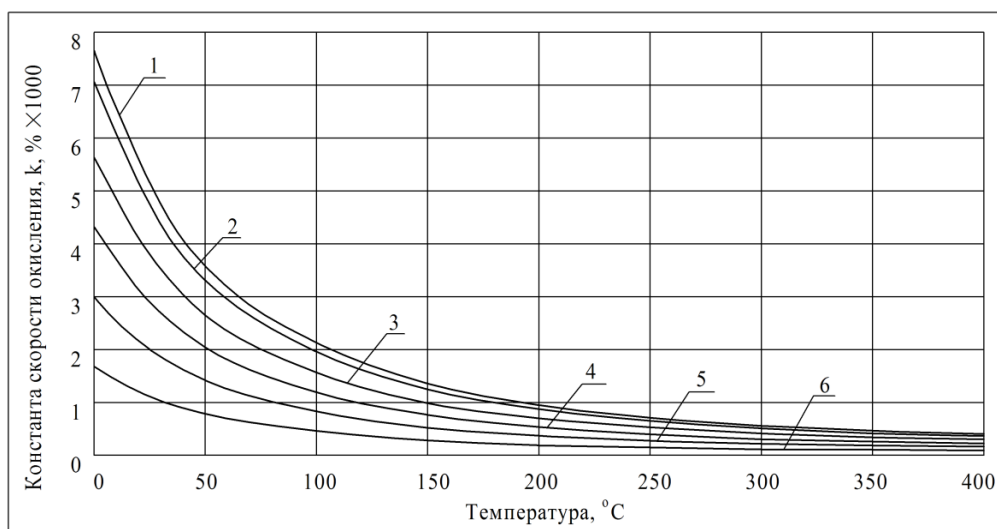
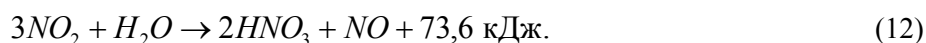


Рис.1. Влияние температуры и давления на величину константы скорости окисления оксида азота (II) воздухом: 1 – 0,1 МПа; 2 – 0,2 МПа; 3 – 0,4 МПа; 4 – 0,6 МПа; 5 – 0,8 МПа; 6 – 1,0 МПа

На стадии охлаждения НГ до температуры $50^{\circ}C$ неизбежна конденсация паров воды и последующее взаимодействие полученного конденсата H_2O с диоксидом азота NO_2 по следующей реакции:



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

Одним из способов минимизации потерь диоксида азота NO_2 при охлаждении НГ после контактного 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 воды 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.

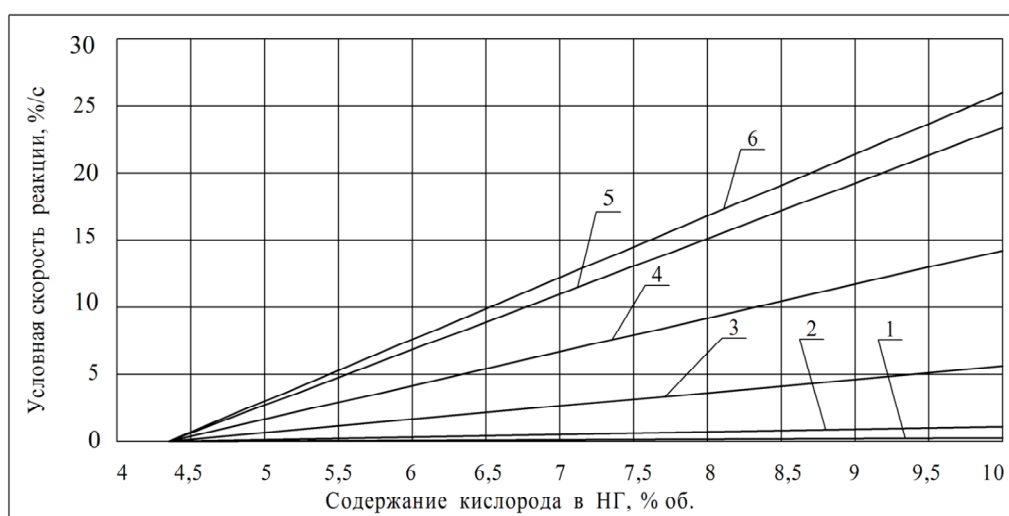


Рис.2. Влияние содержания кислорода в нитрозном газе и давления на скорость окисления оксида азота (II) воздухом при температуре 100°C и содержании NO в НГ 9,0% об.: 1 – 0,1 МПа; 2 – 0,2 МПа; 3 – 0,4 МПа; 4 – 0,6 МПа; 5 – 0,8 МПа; 6 – 1,0 МПа

Достичь высоких скоростей охлаждения нитрозного газа возможно при его изоэнтропном расширении в детандерном цикле. Такой способ широко применяется в криогенной технике при получении жидкого кислорода на воздухоразделительных 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 изоэнтропное расширение с целью охлаждения НГ экспериментально не исследовалось.

Влияние содержания кислорода в нитрозном газе на скорость окисления оксида азота (II) приведено на графике, см. рис.2. Как видно из графика, снижение концентрации кислорода ведет к уменьшению скорости окисления NO , что особенно характерно для процессов, протекающих при повышенных давлениях.

Однако по условиям исключения образования взрывоопасной смеси в контактном аппарате снижение концентрации кислорода путём уменьшения количества воздуха ограничено. К тому же отсутствие 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 в контактном аппарате, а не после котла-утилизатора.

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

Применение физической абсорбции несконденсировавшихся оксидов азота сверхазеотропной азотной кислотой связано с дополнительными энергозатратами на охлаждение до температур порядка $0^{\circ}C$ и нагревание до 70-80 $^{\circ}C$ 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, а частично разлагается, окисляя NO .

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

Так, например, при проведении экспериментальных исследований на установке с барботажным холодильником-конденсатором (БХК), моделирующей процесс переработки аммиака в HNO_3 под давлением 0,7МПа, были получены данные, после обработки которых составлены уравнения (13)-(15), адекватно описывающие зависимость параметров процесса от различных факторов:

– степень выделения реакционной воды при охлаждении НГ в БХК можно определить по следующей зависимости:

$$Y_1 = 103,1693 - 0,2055t_3 + 0,1895C_{HNO_3} - 0,4143L - 0,0729t_2 + 6,3175w - 0,0161t_1 - 0,1131C_{NH_3}, \quad (13)$$

– концентрация оксидов азота в НГ после выделения воды:

$$Y_2 = 7,3487 - 0,1656C_{HNO_3} - 0,4602L + 0,8690C_{NH_3} - 0,0124t_3 + 0,0858t_2 - 0,0739t_1 + 16,0820w, \quad (14)$$

– концентрация HNO_3 на выходе из БХК:

$$Y_3 = 65,3807 - 0,3401t_2 + 0,4293C_{HNO_3} + 0,2390L - 55,6682w - 1,4539C_{NH_3} + 0,0517t_1 + 0,0329t_3. \quad (15)$$

Интервал варьирования факторов в уравнениях (13)-(15): $C_{HNO_3} = 40 \div 60$ – концентрация исходной азотной кислоты на входе в БХК, % масс.; $C_{NH_3} = 8,2 \div 10,2$ – концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, % об.; $L = 2,2 \div 4,96$ – плотность орошения, $m^3 / (m^2 \cdot ч)$; $w = 0,33 \div 0,47$ – линейная скорость нитрозного газа, м/с; $t_1 = 130 \div 180$ – температура НГ на входе в БХК, °С; $t_2 = 70 \div 88$ – температура жидкости на первой тарели БХК, °С; $t_3 = 40 \div 80$ – температура НГ на выходе из БХК, °С.

Относительная погрешность расчета параметров по формулам (13) – (15) не превышает 11%.

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 составляет 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 минимально достижимой величиной концентрации HNO_3 в дистилляте практически является 1%, что затрудняет использование этого дистиллята вне производств азотной кислоты, а обезвреживание связано с дополнительными издержками.

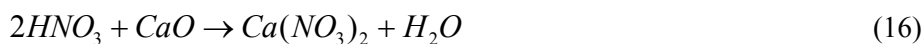
С другой стороны, растворы доазеотропной азотной кислоты, образующиеся при охлаждении НГ и имеющие концентрацию менее 56% HNO_3 , не востребованы на рынке, т.к. не соответствуют нормативным документам (ГОСТ, ОСТ и ТУ) и их утилизация вне крупных химических производств также ведёт к дополнительным затратам.

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 дорогостоящих материалов с повышенной коррозионной стойкостью, например, из титана марки ВТ1-0.

Известны также способы по выделению реакционной воды из НГ (способы осушки) 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 мнению соавторов, вывод чистой воды путем упаривания растворов некоторых солей возможен в ином варианте. Закисленный конденсат, полученный 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 $Ca(OH)_2$. 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 $Ca(NO_3)_2$. Такой способ удаления реакционной воды отвечает требованиям экологической безопасности. Естественно, что образующийся $Ca(NO_3)_2$ - побочный продукт, в который

перерабатывается соответствующее количество полученных при окислении аммиака оксидов азота. С побочным продуктом уйдет часть реакционной воды, а основное ее количество будет выводиться в виде чистого конденсата упаривания, что подтверждено на практике при промышленном 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.

Заключение

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

2. Снижение интенсивности охлаждения нитрозного газа 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 нитрозного газа, и показана их эффективность.

4. Перспективным направлением вывода реакционной воды может являться применение в контуре охлаждения нитрозного газа детандерного цикла, обеспечивающего изотропное расширение нитрозного газа и, соответственно, интенсифицирующего процесс охлаждения.

5. Переработка нитрозного газа с полным 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 нитрозного газа за счет интенсификации его охлаждения с последующей нейтрализацией полученного кислого конденсата аммиаком, кальцинированной 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.

Поступила 09.12.2014г.

Литература

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

2. Справочник азотчика. Производство азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Техника безопасности производства связанного азота и органических продуктов. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
3. Дрейцер Г.А. Проблемы создания компактных трубчатых теплообменных аппаратов // Теплоэнергетика, 1995, № 3. – С. 11-18.
4. Справочник по физико-техническим основам криогеники/ под ред. Малкова М.П. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 432 с.
5. Каталитическое окисление смеси метана и аммиака кислородом воздуха. В книге Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ/ Под ред. Лобойко А.Я. – Харьков: «Основа», 1993. – 216 с.
6. Пат. №2186723 РФ, МПК С01В21/00. Способ получения концентрированного оксида азота (II)/Зарубин В.М., Темная Н.Б., Барабаш И.И.; заявитель и патентообладатель УкрГИАП – №2001104757/12; заявл. 19.02.2001; опубл. 10.08.2002, Бюл. №22. Ч. II. – С. 409.
7. Олийнык Н.А., Шестозуб А.Б., Волошин Н.Д. и др. Предпосылки создания энергосберегающей технологии производства модифицированной кальциевой селитры/ «Технические науки – от теории к практике»: материалы XVII международной заочной научно-практической конференции. Ч. II. (23 января 2013 г.). – Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. – С. 46 – 54.

A.B. Shestozub^{}, Yu.A. Khristenko^{**}, M.T. Tyshchenko^{***}, M.A. Oliynyk^{*}*

INFLUENCE OF COOLING METHOD INTENSITY OF NITROUS GASES ON OUTPUT OF BY-PRODUCT – NON-AZEOTROPIC NITRIC ACID // Transactions of Academenergo. -2015. -N 1. –PP. 57-65.

e-mail: absh@ua.fm, mail@niimashspace.ru, diyaon@diyaorg.dp.ua, olmyk@ua.fm

^{*}Dneprodzerzhinsk State Technical University, Ukraine

^{**}Federal State Unitary Enterprise R&D Institute of Mechanical Engineering, Russia

^{***}LTD «DIYA», Ukraine

Key words: ammonia, dinitrogen tetraoxide, nitric acid, nitrous gas, reaction water.

Abstract

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 reaction water removal from nitrous gases are considered. It is recommended to raise efficiency of reaction water removal from nitrous gases by an intensification of their cooling that reduces the nitrogen oxides consumption for by-product formation. Furthermore, the produced by-product can be neutralized by ammonia, soda ash, potash, limestone, quicklime. The recommended ways of reaction water removal meet the environmental safety requirements. The arguments given in the paper prove that the nitrous gas conversion excluding generation of non-azeotropic nitric acid as a little-valued by-product, i.e. complete processing of the nitrogen oxides in to the strong nitric acid or dinitrogen tetraoxide, requires additional processing techniques and expensive equipments increasing cost for main product.