УДК 661.56

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ПРОЦЕССА КИСЛОТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА БАЗЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Степовая Н.А., Пешкова Л.В.

Невинномысский технологический институт (филиал Северо-Кавказского федерального университета), Невинномысск, e-mail: stepovaya_na@ncstu.ru

Показано моделирование существующих точек зрения о лимитирующей процесс кислотообразования реакции [1]. Для изучения влияния температуры на абсорбцию оксидов азота разработана математическая модель, реализованная в программируемой среде MathCAD. Адекватность работы модели проверена на промышленном технологическом режиме установки УКЛ-7. Полученные расчетные зависимости концентрации NOx от температуры на отдельно взятой тарелке имеют экстремальное значение на кривых, причем значение минимума по концентрационным значениям от тарелки к тарелке получается при более низких температурах. Для изучения температурного режима колонны по высоте были исследованы влияния следующих параметров: режим орошения растворами кислоты разной концентрации и объема; температура на тарелках по высоте колонны; температура оборотной воды (летний и зимний режимы). По результатам проведения оптимизации работы узла абсорбции нитрозных газов в производстве неконцентрированной азотной кислоты были сделаны следующие выводы: температура оказывает неоднозначное влияние на кислотообразование при оптимальном значении температуры, находящемся в пределах 20–35 °C, при которой в изотермическом режиме содержание оксидов азота в «хвостовом» газе минимально; при оптимизации температурного режима ведения процесса абсорбции можно добиться повышения концентрации азотной кислоты с одновременным снижением концентрации NOx на выходе из колонны; повышение давление воздействует на процесс положительно, смещая равновесие в прямом направлении.

Ключевые слова: кислотообразование, абсорбция, нитрозный газ, окисление, NO, NO_2, десорбция, газовая фаза, диспропорционирование, жидкостная фаза, отходящие газы

MODE PROCESS ACID FORMATION OPTIMIZATION FOR NITRIC ACID PRODUCTION BASED ON COMPUTER MODELING

Stepovaya N.A., Peshkova L.V.

Nevinnomyssk Technological Institute, the branch of North-Caucasian Federal University, Nevinnomyssk, e-mail: stepovaya_na@ncstu.ru

Absorption modeling according to the existing points of view of limiting the process of acid reaction is shown [1]. A mathematical model implemented in MathCAD was developed to study the temperature effect on the absorption of nitrogen oxides. The adequacy of the model was tested on industrial factory mode settings UKL-7. Given results estimates of the NOx concentration from the temperature at a single plate has an extreme value in the curves, and the concentration minimum values from tray to tray was obtained at lower temperatures. Influence of the following parameters was investigated to study the temperature of the column height: mode of irrigation solutions with different acid concentration and volume; the temperature on the plate height of the column; the temperature of the circulating water (summer and winter modes). According to the results of the optimization of the absorption stage operation in the dilute nitric acid production following conclusions were made: the temperature has an ambiguous effect on acid production – the optimal value in the range 20–35 °C, under isothermal conditions, the content of nitrogen oxides in the «tail» gas is minimal; we can improve the concentration of nitric acid with a simultaneous decrease in the concentration of NOx at the outlet of the column to optimize temperature absorption process; increasing pressure is effected on the process positively.

Keywords: acid formation, absorption, nitrous dioxide, oxidation, NO, NO_2, desorption, gas phase, disproportionation, liquid phase, waste gases

Процесс кислотообразования в результате абсорбции нитрозного газа в производстве неконцентрированной азотной кислоты состоит из большого числа элементарных физико-химических процессов. Тесная связь процесса окисления NO до NO_2 и абсорбции оксида азота (IV) растворами азотной кислоты предопределяет необходимость комплексного подхода при изучении обеих этих стадий. При реализации этого процесса в промышленности были учтены сведения о лимитирующей реакции. Однако существующие в настоящее время две точки зрения о лимитирующей данный процесс реакции по влиянию факторов противоречат друг другу. С одной стороны, процесс зависит от стадии окисления NO в NO_2, с другой – диспропорционирования HNO_2 и десорбции образующегося NO [3]. Неверное определение режима протекающих превращений приводит к повышению потерь оксидов азота и снижению концентрации кислоты, получаемой в процессе.

Из литературных источников известно о неоднозначном влиянии температуры на процесс образования азотной кислоты в абсорбционной колонне. Сложный механизм и химизм протекающих процессов ставит перед технологами задачу по определению реакции, лимитирующей весь про-

цесс. Температура положительно влияет на окисление в газовой фазе и отрицательно – в жидкостной [4]. Для изучения влияния температуры на абсорбцию оксидов азота разработана математическая модель, основанная на кинетических зависимостях протекающих физико-химических процессов. Модель реализована в программируемой среде MathCAD. Адекватность работы модели проверена на промышленном технологическом режиме установки УКЛ-7. При изотермическом режиме ведения процесса по высоте колонны наблюдается снижение концентрации оксидов NOx в «хвостовом» газе при температуре, равной 35°С, зависимость представлена на рис. 1.

Однако изменение температуры на тарелках по высоте колонны может привести к оптимизации всего технологического режима, основной целью которого является получение кислоты более высокой концентрации при одновременном снижении потерь оксидов азота с выхлопными газами. Разработанная математическая модель позволяет провести такой эксперимент.

В результате использования итерационных вычислений получены зависимости изменения суммарных концентраций оксидов азота (NO_2 + NO) от температуры на исследуемой тарелке (рис. 2). Расчетные зависимости имеют экстремальное значение на кривых, причем значение минимума по концентрационным значениям от тарелки к тарелке получается при более низких температурах.

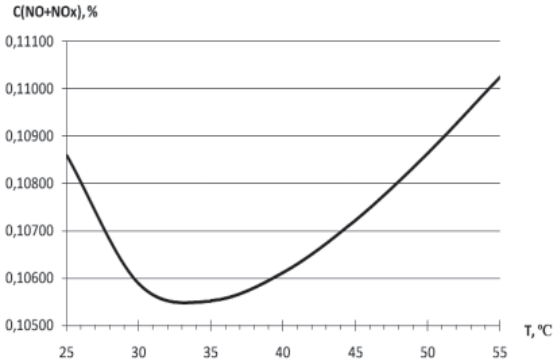


Рис. 1. Влияние температуры на концентрацию NO_x в отходящих газах

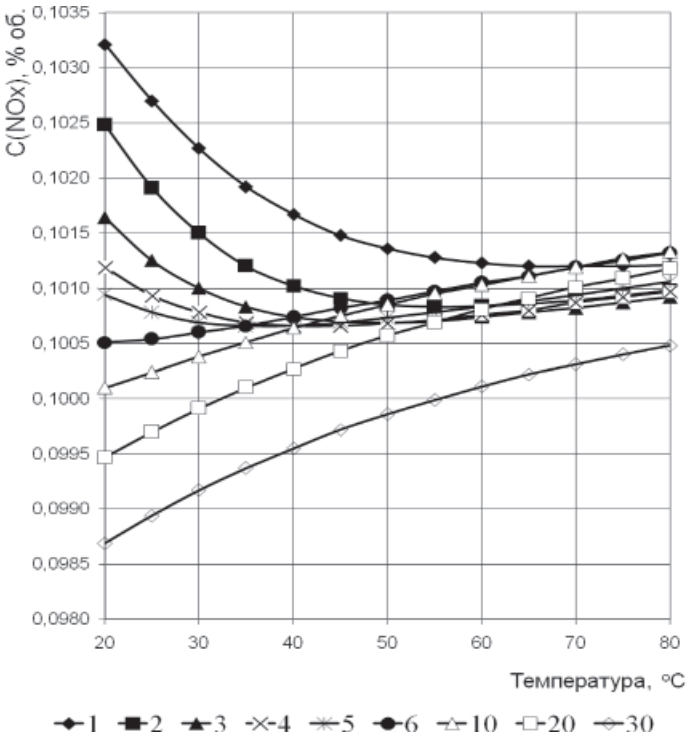


Рис. 2. Зависимость концентрации NOx от температуры на отдельно взятой тарелке (1-6, 10, 20, 30)

В таблице приведены значения температур, при которых концентрация оксидов азота в «хвостовом» газе достигает своего минимального значения.

Характер кривых и температура, при которой достигается минимальное значение концентрации NOx, остаются постоянными при изменении начальных условий. Однако значение получаемой концентрации NOx зависит от ряда факторов: режима орошения колонны по концентрации и по объему, начальной температуры нитрозного газа на входе в колонну и др. В ходе исследования определено, что фиксирование повышен-

ной температуры в диапазоне 60–80 °С на первой тарелке и понижение ее до 20 °С с 10 тарелки и выше позволяет достичь снижения концентрации NOx в выхлопном газе, что снижает затраты на очистку перед выбросом в атмосферу.

Оптимальный температурный режим колонны

Номер тарелки	1	2	3	4	5	6	10	выше 10
Температура, °С	70	55	50	45	35	25	20	< 20

Такой температурный режим по высоте колонны возможен лишь в зимнее время. При высоких температурах окружающего воздуха охлаждение реакционной массы колонны происходит только до температуры 35 °С.

Для изучения температурного режима колонны по высоте были исследованы влияния следующих параметров:

– режим орошения растворами кислоты разной концентрации и объема (кратность отбора с n-ной тарелки);

– температура на тарелках по высоте колонны;

– температура оборотной воды (летний и зимний режимы).

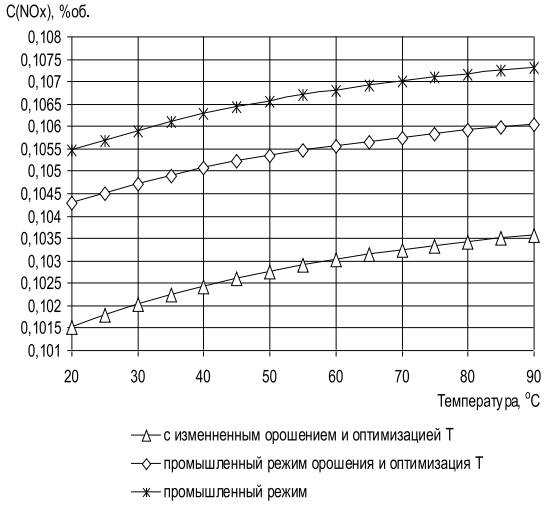
На рис. 3, а приведены зависимости концентрации NOx от температуры на 30 тарелке в летнее время:

1) проведение охлаждения без изменения промышленного режима;

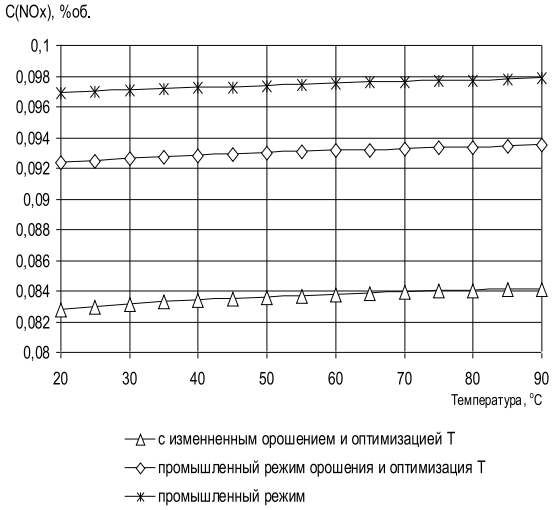
2) проведение охлаждения с учетом оптимальных температур на тарелках (см. выше);

3) проведение охлаждения с учетом оптимальных температур на тарелках и использования измененного режима орошения (отбор жидкости в отношении 0,4 с 19 тарелки). На рис. 3, б изображены эти же зависимости для зимнего времени года.

Как видно из полученных зависимостей, концентрация оксидов азота в выхлопном газе снижается по сравнению с изотермическим режимом при поддержании оптимального температурного режима на тарелках колонны. При дополнительном внесении изменений в состав и количество абсорбента, подаваемого в процесс абсорбции, можно достичь дополнительного поглощения оксидов растворами неконцентрированной азотной кислоты.



а



б

Рис. 3. Зависимость концентрации NOx в выхлопном газе после абсорбционной колонны от температуры на 30 тарелке в летнее (а) и зимнее (б) время

В летнее время года снижение концентрации оксидов азота в отходящем газе составляет 1,1 и 3,6 % для 2 и 3 режимов исследования соответственно. В зимнее время эти значения составляют 4,6 и 14,4 %. Такие изменения в значениях связаны с тем, что основное количество оксидов азота (80–90 %) превращается в азотную кислоту еще на 10–20 тарелках (рис. 4), поэтому оптимизация температурного режима нижних тарелок существенно изменяет процесс.

Дискуссии о неоднозначности оказываемого влияния давления на процессы, происходящие при хемосорбции нитрозного газа, привели к тому, что разработаны

и действуют схемы производства [1, 2], работающие при атмосферном и повышенном давлении, а также комбинированные способы производства. Поэтому одним из факторов, изучаемых на основе математической модели, было давление.

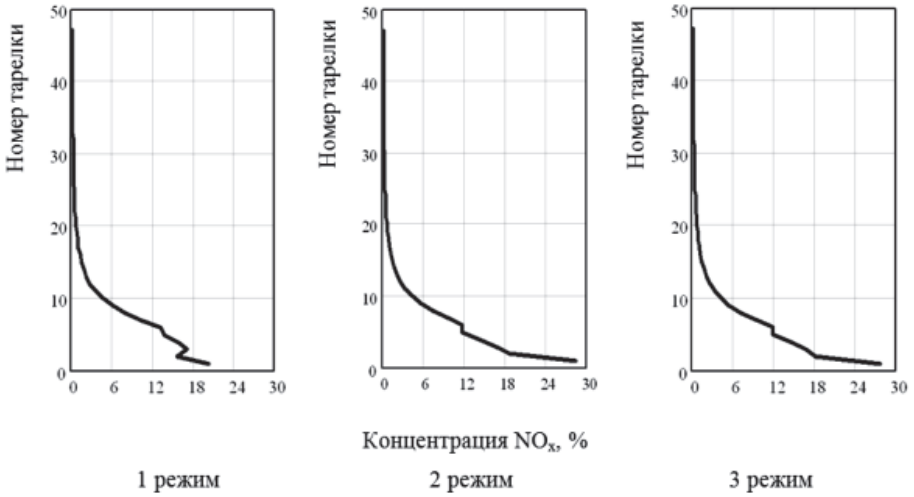


Рис. 4. Количество оксидов азота, превращенных в кислоту

Результаты расчета показали, что давление оказывает в целом положительное влияние на абсорбцию оксидов азота, смещая равновесие в прямом направлении. Повышение давления до 0,73 МПа приведет к снижению концентрации оксидов на выходе из абсорбционной колонны до 0,105 % об. Такая характерная кривая зависимости концентрации оксидов азота в выхлопном газе присуща как для оксида азота (II), так и для оксида азота (IV) при рассмотрении математической модели процесса.

По результатам проведения оптимизации работы узла абсорбции нитрозных газов в производстве неконцентрированной азотной кислоты были сделаны следующие выводы:

– температура оказывает неоднозначное влияние на кислотообразование, вследствие чего существует оптимальное значение температуры, находящееся в пределах 20–35 °С, при которой в изотермическом режиме содержание оксидов азота в «хвостовом» газе минимально [6];

– при оптимизации температурного режима ведения процесса абсорбции можно добиться повышения концентрации азотной кислоты с одновременным снижением концентрации NO_x на выходе из колонны [5];

– повышение давления воздействует на процесс положительно, смещая равновесие в прямом направлении.

Список литературы

1. Атрощенко В.И. и др. Курс технологии связанного азота. – М.: Химия, 1969.

2. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970.

3. Кинетика абсорбционных процессов; под ред. В.И. Атрощенко. – Харьков: Вища школа, 1976.

4. Производство азотной кислоты в агрегатах большой мощности; под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985.

5. Пешкова Л.В., Проскурнин А.Л., Степовая Н.А. Температурный режим процесса кислотообразования в производстве азотной кислоты // Молодежная наука в развитии регионов: материалы Всерос. конф. студентов и молодых ученых с международным участием, Березники, 27 апреля 2011 г. – Пермь: Березниковский филиал Перм. гос. техн. ун-та, 2011. – С. 254–255.

6. Пешкова Л.В., Степовая Н.А., Шаломов О.Ю. Математическое моделирование режима орошения абсорбционной колонны в производстве неконцентрированной азотной кислоты // Информационные системы и модели в научных исследованиях, промышленности, образовании и экологии: статья. Всерос. конф. – Тула: Инновационные технологии, 2010. – С. 63–67.

References

1. Atroshchenko V.I. etc. Course of technology of the connected nitrogen. M.: Chemistry, 1969.

2. Atroshchenko V.I., Kargin S.I. Technology of nitric acid. M.: Chemistry, 1970.

3. Kinetics of absorbing processes. Under the editorship of V.I. Atroshchenko. Kharkov: Vishcha school, 1976.

4. Production of nitric acid in units of big power. Under the editorship of B.M. Olevsky. M: Chemistry, 1985.

5. Peshkova L.V., Proskurnin A.L., Stepovaya N.A. Temperature mode of process of a kislotoobrazovaniye in production of nitric acid. Youth science in development of regions: materials of Vseros. конф. students and young scientists with the international participation, Berezniki, on April 27, 2011. Perm: Berezniki branch Perm. the state. tech. University Press, 2011. pp. 254–255.

6. Peshkova L.V., Stepovaya N.A., Shalomov O.Yu. Mathematical modeling of a mode of an irrigation of an absorbing column in production of not concentrated nitric acid. Information systems and models in scientific researches, the industry, education and ecology: article. All-Russia. Conf. Tula: Innovative technologies, 2010. pp. 63–67.

Рецензенты:

Лубенцов В.Ф., д.т.н., доцент, профессор кафедры «Информационные системы, электропривод и автоматика» Невинномысского технологического института (филиал), ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Невинномыск;

Михалев А.А., д.х.н., старший научный сотрудник, профессор кафедры «Технологии наноматериалов» Института электроэнергетики, электроники и нанотехнологий, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь.

Работа поступила в редакцию 08.04.2013.