

Р. А. Халитов
А. Ф. Махоткин

**ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ
ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ
В ВИХРЕВЫХ АППАРАТАХ**

Монография



Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Р. А. Халитов, А. Ф. Махоткин

ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ
ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ
В ВИХРЕВЫХ АППАРАТАХ

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2015

УДК 661.25

ББК 35.

Халитов Р. А.

Технология регенерации отработанных кислот в вихревых аппаратах : монография / Р. А. Халитов, А. Ф. Махоткин; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2015. – 384 с.

ISBN 978-5-7882-1757-4

Рассмотрены научно-технические основы нового аппаратурного оформления промышленных способов и технологии регенерации отработанных кислот в производстве нитратов целлюлозы. Описаны эффективные способы интенсификации процессов: денитрации отработанных кислот, абсорбции оксидов азота, малоотходного концентрирования отработанной серной кислоты и очистки отходящих газов. Приведено описание принципиально новых аппаратов.

Предназначена для студентов, аспирантов, научных сотрудников и инженеров, работающих в области производства нитратов целлюлозы и других нитросоединений.

Подготовлена на кафедре «Оборудование химических заводов».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. КНИТУ им. А.Н. Туполева
Э. Р. Галимов
д-р техн. наук, гл. специалист ФКП «КГКПЗ»
Е. Л. Матухин

ISBN 978-5-7882-1757-4

© Халитов Р. А., Махоткин А. Ф., 2015

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

В производстве нитратов целлюлозы образуются отработанные кислотные смеси, состоящие из азотной, серной кислот, воды и остатков нитроцеллюлозы. Основная часть разбавленных отработанных кислотных смесей проходит стадию фильтрации и используется для приготовления свежих нитрующих смесей. Избыточная отработанная кислота, а также кислота, вытесненная из нитратов целлюлозы и уловленная из отходящих газов, направляется на стадию регенерации отработанных кислот. Состав и количество отработанных кислот, поступающих на стадию регенерации, зависит от вида нитроцеллюлозы и способа её получения.

Поступающие на стадию регенерации отработанные кислоты смешиваются в приёмных баках с получением среднего состава: HNO_3 – 10 ÷ 18%; H_2SO_4 – 23 ÷ 29%; около 0,5% нитратов целлюлозы, остальное H_2O . Общее количество отработанных кислот при производстве 1 т нитроцеллюлозы находится в пределах 6 ÷ 6,5 т [1]. Серная кислота находится в кислотообороте и не расходуется в реакции этерификации целлюлозы. Потери серной кислоты связаны с выбросами в атмосферу в виде тумана серной кислоты и диоксида серы и выбросами в сточные воды на стадии стабилизации нитратов целлюлозы.

Высокая коррозионная агрессивность азотносерных кислотных смесей, особенно при высоких температурах на стадиях их переработки, резко снижает надежность и срок эксплуатации оборудования регенерации отработанных кислот. Из-за повышенной коррозионной активности кислотных смесей и их паров на большинстве предприятий отрасли здания и сооружения технологических процессов регенерации отработанных кислот в настоящее время находятся в аварийном состоянии. Для регенерации отработанных кислот применяется морально и физически

устаревшее оборудование. Технологические процессы регенерации отработанных кислот сопровождаются значительными кислотными газовыми выбросами.

Разработанное в 40 – 50 –х годах прошлого столетия оборудование является громоздким, обладает высокой материалоемкостью и невысокой надежностью в эксплуатации. Это определило необходимость разработки авторами новой малоотходной технологии регенерации кислот с компактным оборудованием и более высокой надежностью.

Процесс регенерации отработанных кислот состоит из следующих стадий: денитрация, абсорбция оксидов азота, концентрирование разбавленной серной кислоты. Денитрация осуществляется в колонных аппаратах барботажного типа при непосредственном контакте кислотной смеси и перегретого пара. Денитрация отработанных кислот представляет собой процесс экстрактивной дистилляции, в котором экстрагентом является серная кислота. Серная кислота экстрагирует воду и способствует повышению содержания паров азотной кислоты в газовой фазе. В колонне денитрации протекают различные физико-химические тепломассообменные процессы.

Для определения путей интенсификации процесса денитрации выполнен анализ физико-химических процессов, протекающих в колонне, а также анализ эволюции развития аппаратурного оформления процесса. Определено, что процесс денитрации лимитируется скоростью десорбции азотной кислоты и оксидов азота из жидкости в газовую фазу. Для интенсификации процесса денитрации необходимо создание в колонне интенсивного гидродинамического режима взаимодействия газовой и жидкой фаз, что подтверждается эволюцией развития аппаратурного оформления процесса. Применение высокотурбулизированного вихревого режима взаимодействия газовой и жидкой фаз позволяет значительно интенсифицировать физико-химические процессы и создать новые аппараты, обеспечивающие надежную

работу в широком диапазоне изменения нагрузок по фазам. Существенной особенностью процесса денитрации является высокая коррозионная активность смесей кислот при высокой температуре. Для изготовления колонн денитрации используется высококремнистый чугун – ферросилид марки ЧС–15. В зарубежной практике применяется и боросиликатное стекло. Для изготовления аппаратов возможно также применение фторопласта марки Ф–4. Нами разработаны конструкции колонн денитрации вихревого типа из ферросилида и фторопласта.

При нагревании паром смеси кислот в колонне денитрации образуется значительное количество паров азотной кислоты и оксидов азота. После стадии конденсации нитрозные газы, содержащие оксиды азота и часть несконденсировавшихся паров азотной кислоты направляются на стадию абсорбции. Абсорбция нитрозных газов осуществляется в системе последовательно соединенных 6 ÷ 8 насадочных башен. Анализ путей интенсификации абсорбции нитрозных газов показал, что увеличение скорости абсорбции возможно за счет применения повышенного давления и интенсивного гидродинамического режима взаимодействия газовой и жидкой фаз. Разработана новая конструкция вихревой колонны для абсорбции оксидов азота. Колонна работает под давлением 0,7 МПа. Новая колонна абсорбции оксидов азота позволяет обеспечить эффективную работу технологии в широком диапазоне изменения нагрузок по газовой и жидкой фазам.

В нашей стране на содержание оксидов азота в воздухе установлены весьма жесткие нормативы: для рабочих зон ПДК оксидов азота в пересчете на NO_2 составляет 5 мг/м^3 , для приземного слоя атмосферы - $0,085 \text{ мг/м}^3$. Необходимость разработки и внедрения на стадии денитрации отработанных кислот установки восстановления оксидов азота до современных санитарных норм является актуальной задачей.

Наибольшее распространение для очистки отходящих газов от оксидов азота получил способ селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком. Помимо газообразного аммиака могут использоваться также аммиак образующие реагенты: аммиачная вода, водный раствор карбамида.

В настоящее время в качестве катализаторов восстановления оксидов азота аммиаком применяются либо V_2O_5/Al_2O_3 , либо V_2O_5/TiO_2 . Применение высокоактивных оксидных ванадиевых катализаторов позволяет проводить процессы СКВ при низких температурах – $200\div 380^\circ C$. Однако при температурах ниже $220\div 240^\circ C$ возможно образование аммиачной селитры, которая отлагаясь на поверхности катализатора не только снижает активность катализатора, но и также может привести к взрыву. В этой связи, разработан новый железооксидный катализатор, обеспечивающий разложение аммиачных солей. Для достижения современных санитарных норм выбросов оксидов азота в атмосферу окончательная очистка отходящих газов после стадии абсорбции осуществляется селективным каталитическим восстановлением оксидов азота аммиаком на железооксидном катализаторе.

Серная кислота (92%), используемая в процессе денитрации как водоотнимающее средство, разбавляется в колонне денитрации до 68 – 69 % и отводится из днища колонны денитрации на стадию концентрирования. Для концентрирования отработанной серной кислоты в отрасли применяются барботажные концентраторы типа «Хемико», распылительные типа «трубы Вентури», и струйно-щелевые концентраторы конструкции ДНИХТИ. Процесс концентрирования, осуществляемый на этих установках при непосредственном соприкосновении топочных газов и серной кислоты, сопровождается образованием тумана серной кислоты и диоксида серы. Концентрация тумана серной кислоты, например, после действующих концентраторов находится в пределах $20\div 40 \text{ г/м}^3$. Для очистки отходящих газов от тумана H_2SO_4

применяют электрофилтры. Для очистки газов от диоксида серы после электрофилтров устанавливают скрубберы. Содержание тумана серной кислоты после электрофилтров составляет $0,4 \div 0,6 \text{ г/м}^3$. Диоксид серы в электрофилтрах не улавливается и его концентрация составляет $0,3 \div 0,5 \text{ г/м}^3$ [2,3]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) тумана серной кислоты в воздухе рабочей зоны составляет $1,0 \text{ мг/м}^3$, в атмосферном воздухе $0,3 \text{ мг/м}^3$ (максимально разовая) и $0,1 \text{ мг/м}^3$ (среднесуточная). ПДК диоксида серы в атмосферном воздухе $0,5 \text{ мг/м}^3$ (максимально разовая) и $0,05 \text{ мг/м}^3$ (среднесуточная). Действующие на предприятиях способы и аппараты очистки отходящих газов не обеспечивают экологическую безопасность процессов регенерации отработанных кислот.

Технология концентрирования отработанной серной кислоты в барботажных аппаратах отличается большой материалоемкостью, достигающей 1600 т. Удельная материалоемкость технологии достигает 5 т на 1 тонну производственной 92% кислоты. Надежность аппаратов и технологии мала. Поэтому актуальной является разработка новой малоотходной, маломатериалоемкой и надежной технологии концентрирования серной кислоты. Для разработки новой технологии выполнен анализ физико-химических основ процесса концентрирования серной кислоты, анализ существующих технологий и аппаратов.

Теоретические основы образования тумана при конденсации пара разработаны Амелиным А.Г. Им предложен способ предотвращения образования тумана серной кислоты в барботажном концентраторе «Хемико». Однако из-за высокой коррозионной активности серной кислоты эти рекомендации не нашли промышленного применения. Исследование закономерностей процесса образования тумана позволило нам разработать новый способ концентрирования серной кислоты, позволяющий проводить технологический процесс без образования тумана. Для промышленной реализации нового способа разработана конструкция вы-

сокоэффективного вихревого концентратора серной кислоты в виде вихревой ферросилидовой колонны. Новый аппарат обеспечил предотвращение процессов образования тумана серной и диоксида серы.

В отличие от барботажного концентратора «Хемико» и распылительного аппарата типа «труба Вентури» разработанная вихревая ферросилидовая колонна концентрирования серной кислоты устойчиво работает в широком диапазоне нагрузок по газу и жидкости, быстро входит в рабочий режим, обладает минимальной инерционностью и легко управляема.

При производительности вихревой колонны 80 - 100 т/сутки по продукционной 92% серной кислоте газовый выброс уменьшился до $0,1 \div 0,2$ г/м³ или $0,3 \div 0,5$ кг на 1 т получаемой кислоты, что в 3- 6 раз меньше чем после электрофилтра. Вихревая колонна концентрирования серной кислоты внедрена в производство и находится в непрерывной эксплуатации в течение ряда лет. Внедрение в производство осуществили следующие предприятия: «Казанский государственный казенный пороховой завод», Тамбовский завод «Пластмасс», «Пермский государственный казенный пороховой завод», а также заводы в городах: Стерлитамак, Рубежное, Дзержинск.

Новая малоотходная технология концентрирования серной кислоты включает в себя: вихревую ферросилидовую колонну, малогабаритную топку нагрева газов, малогабаритный холодильник 92%-ной серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами, брызгоуловитель с фильтрующими элементами, трубу выброса газов.

Внедрение вихревой ферросилидовой колонны позволило: повысить надежность концентратора, снизить потери кислоты. Удельная материалоемкость технологии уменьшилась в 10÷30 раз. Полностью высвобождены дорогие и громоздкие электрофилтры и скруббера для очистки отходящих газов.

Работа «Комплексное решение проблемы очистки кислотных газовых выбросов», представленная Стерлитамакским ФКП «Авангард» и Казанским межвузовским инженерным центром «Новые технологии» КХТИ (ныне КНИТУ), отмечена Государственной премией СССР 1991 года в области науки и техники. В выполненной работе особое внимание уделено комплексному подходу для сокращения кислотных газовых выбросов: азотной кислоты, оксидов азота, тумана серной кислоты и диоксида серы, образующихся в процессах этерификации целлюлозы, денитрации и концентрирования отработанных кислот.

Разработка новых вихревых аппаратов для интенсификации процессов денитрации отработанных кислот, абсорбции оксидов азота, каталитического восстановления оксидов азота и концентрирования отработанной серной кислоты позволило создать новую технологию регенерации отработанных кислот в вихревых аппаратах. Новая технология регенерации отработанных кислот включает: вихревую колонну денитрации отработанных кислот, изготовленную из ферросилида или фторопласта; холодильник – конденсатор крепкой 98% азотной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами; вихревой абсорбер оксидов азота; топку и реактор каталитического восстановления оксидов азота аммиаком; малогабаритный воздухонагреватель; вихревую ферросилидовую колонну для концентрирования отработанной серной кислоты; брызготуманоуловитель с волокнистыми фильтрующими элементами; холодильник серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами.

1. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕНИТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ

1.1. Описание действующего технологического процесса регенерации отработанных кислотных смесей

На заводах производства нитратов целлюлозы технология регенерации отработанных кислот включает в себя стадии: денитрации отработанных кислот, абсорбции оксидов азота, концентрирования серной кислоты. Наиболее распространенная схема технологии регенерации отработанных кислот представлена на рисунке 1.1. Отработанная кислота после стадии этерификации целлюлозы и слабая (40÷50)% азотная кислота после стадии абсорбции паров и тумана азотной кислоты поступают емкости 1, 2 для хранения кислот. Крепкая 92%-ная серная кислота поступает в приемную емкость 3. Емкости для хранения отработанных кислот и крепкой серной кислоты представляют собой цилиндрические стальные сосуды, футерованные кислотостойкими материалами. Емкость для хранения слабой (40÷50)% азотной кислоты изготовлена из стали 12Х18Н10Т. Емкость для хранения производственной 98% азотной кислоты 4 изготовлена из алюминия марки А9. Все емкости оборудованы уровнемерами, патрубками ввода и вывода кислоты, а также насосами для перекачки кислоты.

Технологический процесс позволяет провести регенерацию отработанных кислотных смесей производства нитроцеллюлозы с получением слабой (30÷50)% или производственной 98% азотной кислоты, а также производственной 92% серной кислоты.

Из хранилища отработанная кислотная смесь, слабая азотная кислота и крепкая серная кислота насосами подаются в напор-

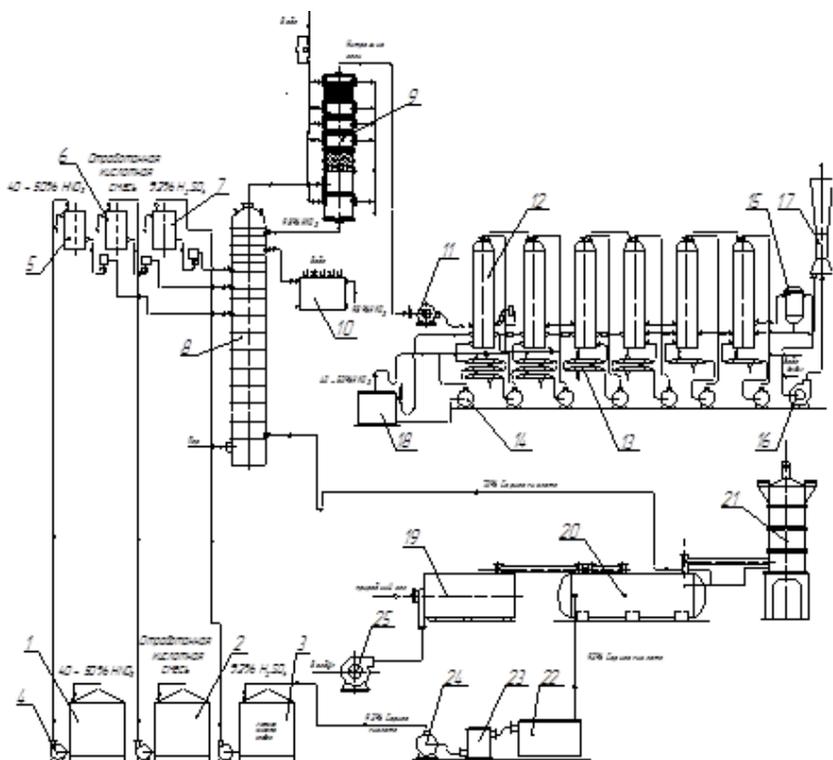


Рис.1.1. Схема технологии регенерации отработанных кислот производства нитратов целлюлозы: 1,2,3 – емкости для хранения кислот; 4 – насос; 5,6,7 – напорные емкости кислот; 8 – колонна денитрации отработанных кислот; 9 – холодильник – конденсатор 98%-ной азотной кислоты; 10 – холодильник азотной кислоты; 11 – газодувка; 12 – насадочная башня; 13 – холодильник; 14 – насос; 15 – брызгоуловитель; 16 – вентилятор; 17 – труба выброса газов; 18 - приемная емкость; 19 – топка нагрева газов; 20 барботажный концентратор «Хемико»; 21 - электрофильтр; 22 – холодильник серной кислоты; 23 – приемная емкость; 24 – насос; 25 – воздуходувка

ные баки 5, 6 и 7, находящиеся на участке денитрации отработанных кислот. Напорные баки снабжены линиями перелива жидкости, что позволяет поддерживать в них постоянный уровень кислот.

На участке денитрации отработанных кислот установлено следующее технологическое оборудование: напорные баки для отработанной смеси кислот, слабой азотной кислоты и крепкой 92% серной кислоты, колонны денитрации, холодильники - конденсаторы и холодильники крепкой 98% азотной кислоты и газодувки.

Основным аппаратом процесса денитрации является ферросилидодовая колонна 8. Из напорного бака через ротаметры отработанная кислота при температуре $20 \div 30^\circ\text{C}$ подается на шестую ступень колонны денитрации. На восьмую ступень подается 50% азотная кислота, на десятую 92% H_2SO_4 . В зависимости от состава поступающей отработанной кислотной смеси, серную кислоту подают с таким расчетом, чтобы обеспечить содержание H_2SO_4 в кислоте, вытекающей из колонны, в пределах $68 \div 70\%$ масс. В днище колонны денитрации подается перегретый водяной пар при температуре $150 \div 200^\circ\text{C}$. Абсолютное давление перегретого пара на трубопроводе составляет 2,7 ат.

Пар в колонну подается с таким расчетом, чтобы остаточная концентрация азотной кислоты и оксидов азота в 70% серной кислоте на выходе из колонны не превышала $0,01 \div 0,03\%$ масс. При этом одновременно концентрация азотной кислоты, которая конденсируется в холодильнике-конденсаторе, должна быть не менее 98%.

Увеличение температуры жидкости в колонне происходит за счет нагрева смеси паром и реакции гидратации серной кислоты. Серная кислота обеспечивает уменьшение парциального давления водяных паров в газовой смеси. Испарение основного количества азотной кислоты происходит в средней части колонны. Нитрозные газы, содержащие пары азотной кислоты и оксиды

азота, поднимаются по колонне вверх и осушаются крепкой серной кислотой. На верхней брызгоуловительной ступени улавливаются брызги серной кислоты. Газовый поток поступает в холодильник-конденсатор 9. В холодильнике-конденсаторе, проходя снизу вверх через слой колец Рашига, при температуре $85 \div 95^{\circ}\text{C}$ из сконденсировавшейся и стекающей сверху вниз по кольцам Рашига 98% азотной кислоты, отдуваются растворенные оксиды азота. Пары кислоты, поднимаясь вверх, конденсируются на поверхности фторопластовых трубок. Конденсат из холодильника-конденсатора перетекает в верхнюю зону колонны денитрации для окончательной отдувки растворенных оксидов азота. После этого 98% азотная кислота поступает в холодильник 10, где охлаждается до $30 \div 40^{\circ}\text{C}$. Далее азотная кислота поступает в сборник, откуда направляется на склад.

Серная кислота, внутри колонны денитрации постепенно насыщаясь водой, стекает по ступеням вниз. На нижних ступенях колонны протекают процессы образования и гидролиза нитрозилсерной кислоты. Слабая $68 \div 70\%$ серная кислота, содержащая растворенные оксиды азота не более $0,03\%$, выходит внизу колонны при температуре $150 \div 160^{\circ}\text{C}$ и самотеком подается в отделение концентрирования серной кислоты.

Дистилляция азотной кислоты из отработанных кислот и ее концентрирование сопровождается выделением нитрозных газов содержащих большое количество оксидов азота. Оксиды азота направляются нитрозным вентилятором 11 в отделение абсорбции. Абсорбция нитрозных газов осуществляется в шести последовательно установленных поглотительных абсорберах насадочного типа 12. Абсорберы орошаются водой с получением слабой 50%-ной азотной кислоты. Абсорберы снабжены буферными бачками, холодильниками 13 для удаления реакционного тепла, циркуляционными насосами 14.

Вода для орошения абсорбционной системы подается в последний по ходу газа абсорбер. Охлаждение циркулирующей

кислоты необходимо в связи с тем, что при взаимодействии азотной кислоты с оксидами азота жидкость нагревается, а скорость абсорбции оксидов азота с увеличением температуры уменьшается. Поэтому температуру азотной кислоты поддерживают на уровне $25 \div 35^{\circ}\text{C}$. Пары азотной кислоты и оксиды азота входят в абсорбер снизу, а орошающие кислоты поступают сверху через разбрызгивающие устройства, то есть движутся в системе противотока. Орошающая кислота, контактируя на поверхности насадки с нитрозными газами, стекает вниз, поглощая оксиды азота. Циркуляция продолжается до тех пор, пока вода, поглощая оксиды азота в первом по ходу газа аппарате, не превратится в слабую $48 \div 50\%$ азотную кислоту. После чего образующаяся кислота выводится из цикла, а в цикл заливают, свежую воду. Слабая азотная кислота после абсорбера направляется в холодильник слабой азотной кислоты, где охлаждается до 30°C , затем поступает в сборник и насосом перекачивается в хранилище.

После абсорбции содержание оксидов азота в газах снижается с $20 \div 30\%$ до $0,1 \div 0,3\%$ об. Окончательная очистка газов до современных санитарных норм осуществляется в настоящее время методом селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком.

Концентрирование 70% серной кислоты осуществляется в барботажном концентраторе «Хемико» путем непосредственного соприкосновения горячих топочных газов и кислоты. Воздух на концентрирование подается воздуходувкой 25 в топку нагрева газов 19. Топочные газы, нагретые до 900°C , направляются на первую ступень концентратора «Хемико». Концентрирование серной кислоты в барботажном концентраторе сопровождается образованием большого количества брызг, тумана серной кислоты и диоксида серы. Отходящие газы из концентратора «Хемико», содержащие брызги, туман серной кислоты и диоксид серы направляются в электрофильтр. Серная кислота,

уловленная в электрофилтре, возвращается по кислотопроводу обратно в концентратор. Содержание тумана серной кислоты после электрофилтра превышает предельно допустимые нормы, а диоксид серы в электрофилтре совсем не улавливается. Для улова SO_2 после электрофилтра установлен скруббер.

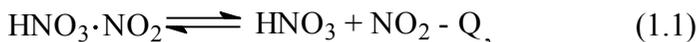
1.2. Анализ физико-химических основ и аппаратурного оформления процесса денитрации отработанных кислот и разработка путей интенсификации

Денитрацию отработанных кислот проводят в колонных аппаратах нагревом отработанных кислот острым паром с последующей конденсацией испаряющейся азотной кислоты в холодильнике-конденсаторе. Остатки нитрозных газов, состоящие из несконденсировавшейся части паров азотной кислоты и оксидов азота направляются на стадию абсорбции водой с получением 50% HNO_3 . В колонне денитрации отработанных кислот протекает одновременно большая совокупность тепловых и физико-химических процессов. Колонну денитрации по высоте, начиная сверху, условно можно разделить на четыре зоны (рис.1.2):

- зона отгонки оксидов азота (2 - 3 тарелки) из раствора продукционной 98% HNO_3 ;
- зона осушки паров азотной кислоты (2 - 3 тарелки) серной кислотой;
- зона смешения серной кислоты с отработанной кислотой и испарения основного количества азотной кислоты (2 - 3 тарелки) из смеси кислот;
- зона денитрации отработанной серной кислоты (12 - 15 тарелок), или зона разложения нитрозилсерной кислоты.

Рассмотрим физико-химические основы перечисленных процессов и определим возможные пути их интенсификации. В верхней зоне колонны осуществляют отгонку оксидов азота из

98 % -ной азотной кислоты горячим газовым потоком, который поднимается снизу колонны. При этом протекает реакция [4]:



Реакция (1.1) протекает с поглощением тепла. Равновесие реакции с повышением температуры смещается вправо. В результате получают концентрированную азотную кислоту, свободную от большого количества растворенных оксидов азота.

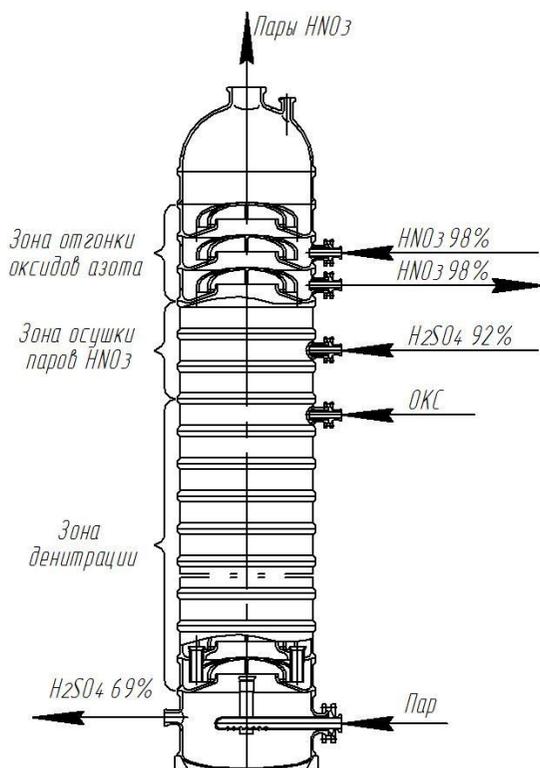


Рис.1.2.Схема колонны ГБХ для денитрации отработанных кислотных смесей

Отгонку оксидов азота можно рассматривать как быстрый тепломассообменный процесс, скорость которого определяется скоростью подвода тепла. Для повышения скорости отгонки оксидов азота необходимо увеличить скорость тепломассообмена, создать интенсивный гидродинамический режим и большую поверхность контакта фаз.

В следующей зоне происходит осушка паров азотной кислоты серной кислотой. Коэффициент абсорбции паров воды серной кислотой рассчитывают по уравнению [5]:

$$K = k_0 \cdot W^m \quad (1.2)$$

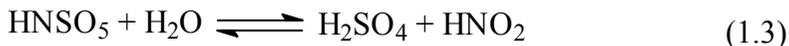
где: k_0 - константа, численно равная коэффициенту абсорбции при скорости газа 1 м/сек; W - фиктивная скорость газа в колонне; $m = 0,5$ - при ламинарном потоке; $m = 0,8$ - при турбулентном потоке.

При увеличении скорости газа повышается интенсивность абсорбции паров воды серной кислотой. Следовательно, для интенсификации процесса осушки необходимо создание развитого гидродинамического режима, увеличение площади поверхности контакта газовой и жидкой фаз.

Процессы смешения кислот проходят при кипении смеси кислот на тарелках. При этом создается интенсивный как тепловой, так и гидродинамический режим, развивается максимальная поверхность контакта фаз. В этой зоне происходит испарение основного количества азотной кислоты. Оставшаяся часть перетекает вниз в зону денитрации.

В зоне денитрации протекает ряд физико-химических процессов представленных на рис.1.3. Скорость денитрации отработанной серной кислоты определяется в основном скоростями процессов гидролиза нитрозилсерной кислоты и испарения малых количеств азотной кислоты. Нитрозилсерная кислота (HNSO_5), образуется при растворении оксидов азота в безводной серной

кислоте. В водных растворах серной кислоты она гидролизуется по реакции:



Азотистая кислота, образующаяся при гидролизе, неустойчива и распадается по реакции:

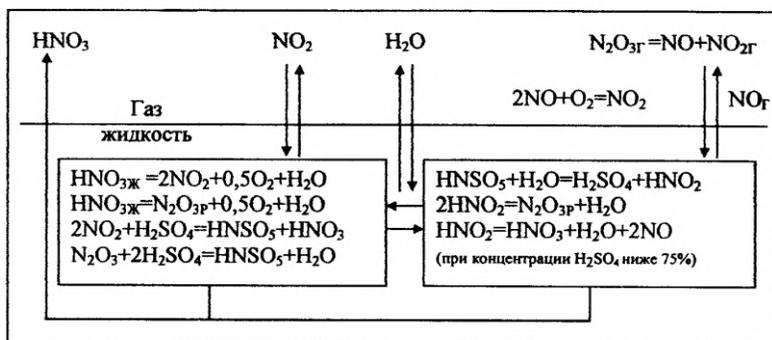
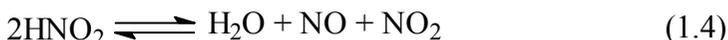


Рис.1.3. Механизм процессов, протекающих в зоне денитрации

Процесс разложения нитрозилсерной кислоты с выделением оксидов азота в газовую фазу принято называть процессом денитрации нитрозы.

Процесс денитрации нитрозы состоит из двух последовательно протекающих стадий:

- гидролиза нитрозилсерной кислоты;
- диффузии оксидов азота выделяющихся из раствора в газовую фазу.

В работе [6] изучался процесс денитрации с одновременным получением оксидов азота. Исследования проводились по методу термического разложения, без применения восстановителей или разбавляющих оксидов азота газов при температуре до 200°C и концентрации триоксида азота в нитрозе до 10% масс. Проведенные на полузаводском аппарате барботажного типа исследования показали, что при увеличении удельного расхода пара при концентрации серной кислоты в растворе 71,3% степень денитрации уже после третьей тарелки достигает 100%.

Однако в растворе с более высокой концентрацией H₂SO₄ нитрозилсерная кислота является довольно стойким соединением даже при температуре кипения раствора. При разбавлении серной кислоты водой происходит быстрый гидролиз нитрозилсерной кислоты. Степень разложения нитрозилсерной кислоты увеличивается с понижением концентрации серной кислоты и повышением температуры. По данным таблицы 1.1. в растворах с концентрацией H₂SO₄ ниже 57,5% нитрозилсерная кислота совершенно отсутствует даже при температуре 20⁰C. [7]

Таблица 1.1

Зависимость степени разложения HNSO₅ от концентрации H₂SO₄ при 15÷20°C

Концентрация H ₂ SO ₄ , % масс.	Степень разложения HNSO ₅ , % масс.	Концентрация H ₂ SO ₄ , % масс.	Степень разложения HNSO ₅ , % масс.
98	1,1	87	19,4
95	4,0	80	27,7
92	7,3	70	49,8
90	12,4	57,5	100,0

Вытекающая из денитрационной колонны горячая серная кислота должна содержать минимально возможное количество растворенных оксидов азота. Это необходимо не только для

уменьшения потерь азотной кислоты, а главным образом потому, что нитрозилсерная кислота обладает сильными коррозионными свойствами. Поэтому степень денитрации является весьма важным показателем на практике.

Принимая скорость денитрации при концентрации H_2SO_4 70% и температуре 50°C за единицу в таблице 1.2 [7] представлена величина относительной скорости денитрации в зависимости от температуры. Как видно из приведенных данных, при нагревании 70%-ной серной кислоты от 50 до 100°C скорость денитрации возрастает примерно в 2,5 раза. Поэтому на практике денитрацию проводят с помощью перегретого до $250 \div 300^\circ\text{C}$ водяного пара. При этом температура кислоты достигает 165°C , и концентрация серной кислоты находится в пределах $68 \div 70\%$. Содержание нитрозилсерной кислоты не должно превышать $0,03\%$ масс.

Таблица 1.2

Зависимость относительной скорости денитрации от температуры и концентрации серной кислоты

Содержание H_2SO_4 , % масс.	При 50°C	При 75°C	При 100°C
70,0	1,00	1,22	2,48
71,7	0,74	0,99	1,35
74,8	0,26	0,33	0,70

Из данных работы [3] следует, что при высокой температуре химическая реакция гидролиза нитрозилсерной кислоты протекает быстро. Скорость выделения N_2O_3 из раствора лимитируется скоростью диффузии триоксида азота через пограничный слой жидкость – газ. Она пропорциональна концентрации N_2O_3 в растворе и зависит от степени турбулизации газового и жидкостного потоков. В работе [7] приведена формула для расчета константы скорости денитрации

$$k = \frac{g}{F C^2}, \quad (1.5)$$

где: g - количество денитрированных оксидов азота, кг/м³ ч;
 F - поверхность десорбции, м²; C - среднее молярное содержание триоксида азота в нитрозе.

Скорость денитрации может быть выражена следующим уравнением:

$$G = k \cdot F \cdot C_{N_2O_3}^n \cdot C_{H_2SO_4}^m \cdot \tau, \quad (1.6)$$

где: G - количество выделившихся оксидов азота; k - константа скорости денитрации; F - поверхность денитрации, м²;
 $C_{N_2O_3}^n$, $C_{H_2SO_4}^m$ - средняя концентрация оксидов азота и серной кислоты в нитрозе; τ - время, ч.

При денитрации нитрозы острым паром для концентрации серной кислоты 68÷75% показатели степени имеют значения:
 $n = 1$; $m = -10$.

Зависимость констант скорости денитрации нитрозы от температуры в этих условиях выражена следующим уравнением:

$$\lg K_1 = 9,045 - \frac{3700}{T} \quad (1.7)$$

При денитрации нитрозы с помощью острого пара в колонне барботажного типа при постоянном разбавлении серной кислоты от 80 до 68% время денитрации связано со степенью денитрации уравнением [8]

$$\tau = \frac{1}{k_1} \lg \frac{1}{1-\alpha}, \quad (1.8)$$

где: τ – время денитрации, мин; k_1 - константы скорости денитрации, мин^{-1} ; α - степень денитрации, доли единицы.

Анализ полученных уравнений показывает, что на процесс денитрации нитрозы существенное влияние оказывает концентрация серной кислоты. При концентрации серной кислоты более 75% процесс денитрации протекает в кинетической области по уравнению (1.5) и лимитируется скоростью химической реакции гидролиза нитрозилсерной кислоты. В этом случае для интенсификации процесса необходимо повышение температуры и увеличение объема жидкости на ступенях. Скорость процесса в кинетической области пропорциональна концентрации N_2O_3 в жидкости в квадратичной степени. При концентрации серной кислоты менее 70% процесс денитрации нитрозы протекает в диффузионной области, и процесс лимитируется скоростью диффузии триоксида азота из объема жидкости. Степень гидролиза нитрозилсерной кислоты увеличивается с повышением температуры и понижением концентрации серной кислоты. При высокой температуре ($150\div 160^\circ\text{C}$) в зоне денитрации и концентрации отработанной серной кислоты менее 70% реакцию гидролиза нитрозилсерной кислоты можно считать мгновенной, а число ступеней контакта фаз при этом не превышает трех. Для интенсификации процесса денитрации необходимо увеличение степени турбулизации газожидкостного потока с целью создания развитой поверхности контакта фаз.

Все ранее проведенные исследования относятся к процессу денитрации нитроз, в которых содержание оксидов азота значительное. В отработанных кислотах производства нитратов целлюлозы оксиды азота содержатся в незначительных количествах. Более высокое содержание оксидов азота характерно для отработанных кислот производства нитросоединений. Исследования, проведенные в работе [6], показали, что нитрозилсерная кислота в результате частичного разложения азотной кислоты в зоне денитрации образуется в небольшом количестве и находится в ос-

новном в верхних ступенях зоны денитрации. Большое количество рабочих ступеней колонны денитрации определяется медленным испарением азотной кислоты. Основное количество азотной кислоты испаряется в трех - четырех верхних ступенях зоны денитрации. Небольшие количества азотной кислоты ($4 \div 6\%$) испаряются медленно и составляют основную часть зоны денитрации (8-10 тарелок). Медленное испарение остатков азотной кислоты объясняется малым количеством газовой фазы и невысокой степенью турбулизации жидкости в зоне денитрации. Из анализа физико-химических процессов, протекающих в зоне денитрации, можно предположить, что процесс денитрации лимитируется процессом испарения азотной кислоты и диффузии триоксида азота из объема жидкости. В зоне денитрации концентрация серной кислоты менее 70% и процесс гидролиза нитрозилсерной кислоты находится в диффузионной области. Из практики эксплуатации колонн денитрации известен способ интенсификации процесса денитрации дополнительным введением пара или горячего воздуха в колонну в средней зоне денитрации.

С целью определения влияния концентрации азотной кислоты в кислотной смеси на процесс гидролиза нитрозилсерной кислоты нами проведено исследование процесса испарения азотной кислоты из тройной кислотной смеси [9, 10].

Исследования процесса денитрации проводились на модели барботажного аппарата на реальной отработанной кислотной смеси, поступающей на денитрацию после стадии этерификации целлюлозы. Состав кислотной смеси %, 15,0 HNO_3 ; 59,0 H_2SO_4 ; 26,0 H_2O .

На рис.1.4 представлена зависимость остаточного содержания азотной кислоты в отработанной кислотной смеси от времени продувки при двух расходах подаваемого в барботер воздуха. Из данных рис.1.4 видно, что в процессе десорбции по мере уменьшения концентрации азотной кислоты в жидкости механизм процесса десорбции не изменяется даже при глубоком извлече-

нии остатков азотной кислоты из раствора. Анализ состава кислот в барботере показал, что нитрозилсерная кислота при глубоком извлечении остатков азотной кислоты в растворе отсутствует. Это является подтверждением того, что нитрозилсерная кислота разлагается и десорбируется быстрее. С увеличением расхода воздуха в два раза скорость десорбции азотной кислоты из раствора повышается в 2 раза.

Медленное испарение азотной кислоты в колонне объясняется тем, что в зоне денитрации находится недостаточное количество газовой фазы и температура смеси кислот ниже ее температуры кипения.

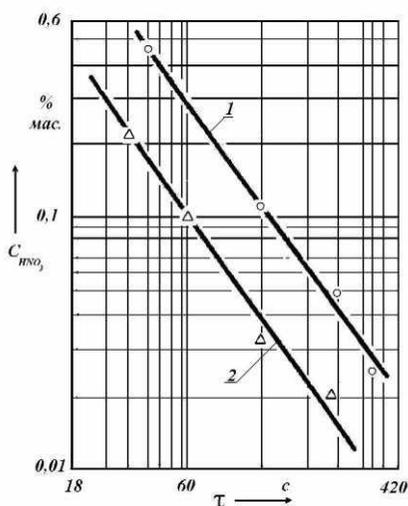


Рис.1.4. Зависимость содержания азотной кислоты в жидкости от времени продувки воздухом ($t = 150^\circ C$) при расходах воздуха: 1 - 1; 2 - 2 м³/ч

На практике низкая скорость испарения азотной кислоты объясняется тем, что количество пара дозируется в колонну не только по тепловому, но и по материальному балансу на получение 98% азотной кислоты. Для ускорения процессов, протекающих в зоне денитрации, требуется увеличение скоростей, как теплопередачи, так и массоотдачи, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе.

Уравнение скорости испарения азотной кислоты из тройной смеси кислот можно представить в виде

$$\frac{d_{\text{HNO}_3}}{dt} = k \cdot P^* - P_{\text{HNO}_3} \quad (1.9)$$

где k – коэффициент скорости испарения; P_{HNO_3} — парциальное давление паров азотной кислоты в газе в любой момент времени и P^* — равновесная упругость паров HNO_3 над отработанной кислотной смесью при соответствующих условиях. Разность $P^* - P_{\text{HNO}_3}$ представляет движущую силу процесса десорбции.

Скорость испарения HNO_3 зависит в основном от скорости диффузии паров азотной кислоты через поверхностную пленку газа и, следовательно, от факторов, влияющих на толщину этой пленки и кратность ее обновления.

На рис.1.5 представлено графическое определение числа теоретических ступеней контакта фаз для зоны денитрации [10]. Из рисунка следует, что число теоретических ступеней контакта фаз должно быть около пяти. На практике число рабочих ступеней составляет $6 \div 7$.

Проанализируем основные пути интенсификации процесса десорбции азотной кислоты как массообменного процесса.

Уравнение десорбции азотной кислоты имеет вид уравнения массопередачи:

$$Q_{\text{HNO}_3} = k \cdot F \cdot \Delta \quad (1.10)$$

где: Q_{HNO_3} - количество десорбированной азотной кислоты; k – коэффициент массопередачи; F – поверхность контакта газовой и жидкой фаз; Δ – движущая сила процесса.

Для интенсификации процесса диффузии необходимо увеличение каждого из членов правой части уравнения. Предельное

значение движущей силы процесса (Δ) на каждой ступени определяется графическим методом по разности давлений между равновесной и рабочей линией (рис.1.5).

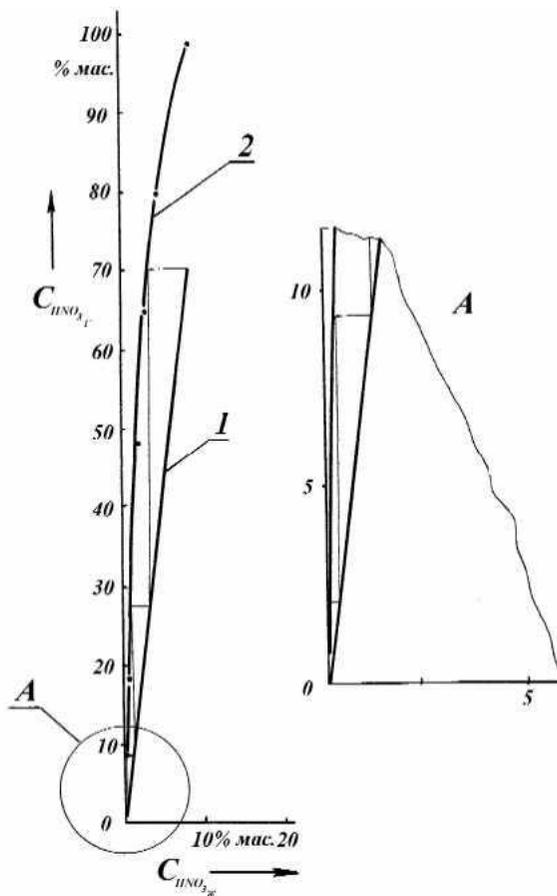


Рис.1.5.Графическое определение теоретических ступеней контакта фаз зоны денитрации:1-рабочая линия; 2-линия равновесия

Значение движущей силы зависит от температуры и состава газовой фазы. Однако увеличение температуры выше темпера-

туры кипения сложно реализовать практически и нецелесообразно, так как при более высокой температуре начинается термическое разложение азотной кислоты. Разбавление газовой фазы горячим воздухом приводит также к повышению движущей силы, но оно ограничено существованием нижнего предела концентрации паров азотной кислоты в газе, из которых может быть получена 98% азотная кислота путем конденсации [4]. Кроме того, при добавлении воздуха увеличиваются затраты на нагрев и переработку газовой фазы. Например, при уменьшении концентрации оксидов азота в газе резко повышаются капитальные затраты на окисление оксида азота в абсорбционных аппаратах. В этой связи увеличение расхода воздуха должно решаться только путем оптимизации всей химико-технологической системы денитрации, включающей основные и вспомогательные процессы. Однако из практики известно, что определенное разбавление газа горячим воздухом приводит в целом к положительным результатам. Анализ результатов промышленных испытаний колонны денитрации струйно-центробежного типа показывает, что подача в колонну денитрации воздуха в количестве $500 \div 700 \text{ м}^3/\text{ч}$ позволяет интенсифицировать гидродинамический режим работы колонны денитрации и увеличивает степень денитрации [11]. При этом степень окисления нитрозных газов в абсорбционной системе повышается от 50 до 80%.

Другим фактором интенсификации процесса является площадь поверхности контакта фаз. В связи с тем, что процесс десорбции азотной кислоты является гетерогенным, увеличение площади поверхности контакта фаз приводит к повышению скорости десорбции. Для оценки степени влияния коэффициентов массоотдачи в газе и жидкости достаточно проанализировать их значения в единой совокупности с константой равновесия на примере одного из аппаратов. Например, для аппарата типа колонны Варваричева значения коэффициентов массоотдачи в газе и жидкости соответствуют данным работы барботажного кол-

пачкового аппарата [12]. При этом общий коэффициент массо-передачи определится из выражения:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_r} + \frac{m}{\beta_{ж}}, \quad (1.11)$$

где: $m = 2 \div 10$; $\beta_r = 20 \div 200$; $\beta_{жс} = 0.5 \div 2$ м/ч.

Диапазоны изменения коэффициентов массоотдачи объясняются диапазоном устойчивой работы барботажного аппарата. В то же время изменение константы равновесия (m) объясняется резким изменением равновесной упругости паров азотной кислоты над кислотной смесью (рис.1.5). Анализ уравнения показывает, что основное сопротивление процесса десорбции азотной кислоты изменяется от фазы к фазе в зависимости от концентрации азотной и серной кислот. Так, при изменении концентрации серной кислоты от 63 до 68% масс основное сопротивление процессу по мере десорбции HNO_3 сначала сосредоточено в газовой фазе, а затем - в жидкой. При завершении процесса денитрации при низкой концентрации HNO_3 основное сопротивление сосредоточено в жидкости. Это свидетельствует о том, что процесс десорбции азотной кислоты требует применения в одном аппарате различных по конструкции ступеней контакта фаз. Причем это отличие должно заключаться не только в различии конструктивного исполнения, но и режимов работы, температуры фаз на каждой ступени. Однако эти условия в действующих промышленных колоннах не выполняются.

Специфичной особенностью процесса денитрации является скачкообразное изменение в колонне следующих параметров: давления, температуры и концентрации азотной кислоты [13]. Скачкообразное изменение параметров иллюстрируется кривыми рис.1.6.

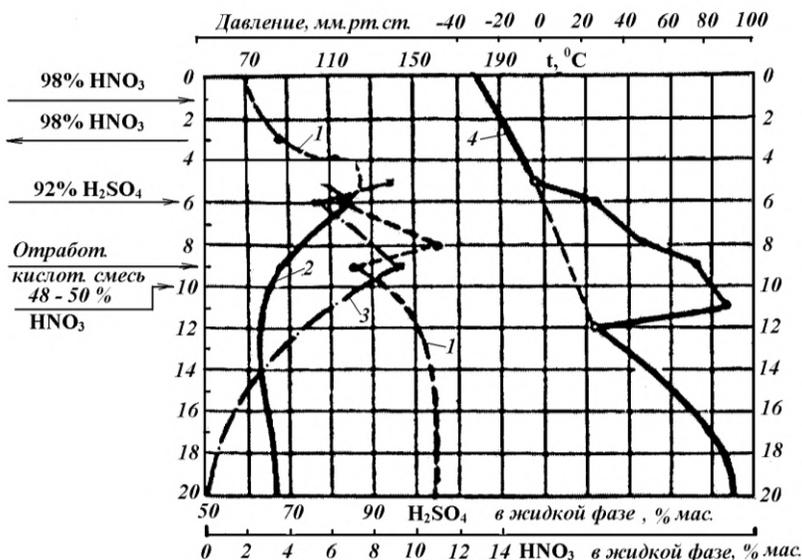


Рис.1.6. Изменение параметров внутри колонны денитрации:
 1- температура; 2 - концентрация H₂SO₄ в жидкости; 3 - концентрация HNO₃ в жидкости; 4 - давление

Так величина концентрации серной кислоты имеет минимум не на выходе из колонны, а внутри колонны между 11-й и 13-й тарелками. Скачкообразное изменение температуры показывает, что колонна работает в режиме далеком от оптимального, а температура смеси кислот на большинстве ступеней меньше температуры кипения.

Анализируя кривую изменения давления в колонне видно, что давление от низа до верха колонны сначала уменьшается, а на двенадцатой тарелке резко увеличивается, затем с одиннадцатой тарелки опять уменьшается до самого верха колонны. Скачок давления составляет около 90 мм рт.ст. Этот скачок давления в расчетах колонн не учитывается. Трудно даже представить работу колонны в этих условиях, так как гидрозатворы выдерживают пере-

пады давления в нормальном направлении не более 15 мм.рт.ст и не более 8 мм.рт.ст в обратном направлении. Это означает, что одиннадцатая ступень контакта фаз всегда отклоняется от нормального режима и ее конструкция должна принципиально отличаться от остальных. Однако конструкции ступеней в действующих колоннах одинаковые. Кроме того, относительная нагрузка по фазам (L/G) изменяется от низа до верха колонны в 10 и более раз. Для ускорения процессов, протекающих в зоне денитрации, требуется увеличение скорости, как теплопередачи, так и массоотдачи, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе. Для этого необходимо создание интенсивного гидродинамического режима, который повысит скорость теплопередачи, увеличит поверхность контакта фаз.

Проведенный анализ основ физико-химических процессов, протекающих в различных зонах колонны, показал, что основные пути интенсификации процессов совпадают. Во всех зонах необходимо создать интенсивный гидродинамический режим, который увеличит скорость теплообмена и поверхность контакта фаз.

Проанализируем эволюцию развития конструкций аппаратов для процесса денитрации отработанных кислот. Следует отметить, что интенсификация процесса денитрации отработанных кислот связана с большими трудностями при конструировании новых аппаратов из-за отсутствия технологичных и коррозионно-устойчивых материалов. Существующие колонны денитрации кислот изготовлены из трудно обрабатываемого высококремнистого чугуна (ферросилида) с содержанием кремния 13÷15%.

Высококремнистый чугун обладает свойствами литейных сплавов. Как и многие из этих сплавов, он имеет большую твердость, значительную хрупкость и повышенный коэффициент расширения при нагревании. Коэффициент линейного расширения ферросилида марки ЧС – 15 в пределах температур от 0 до 200⁰С составляет $4,70 \cdot 10^{-6} 1/^{0}C$ [14].

Вследствие этого отливки из высококремнистого чугуна при резких колебаниях температуры способны давать трещины. При эксплуатации колонн денитрации необходимо избегать опасных напряжений, появляющихся при резком нагревании и охлаждении колонн. Теплопроводность ферросилида почти в 10 раз превосходит теплопроводность керамики, которая конкурирует с ним как кислотоупорный материал.

С целью повышения механических свойств кремнистые чугуны иногда легируют медью [15]. Добавка 8÷10 % Cu в чугун ЧС-15 повышает его предел прочности при растяжении до 200 МПа и коэффициент теплопроводности до 100 кДж/м². Высококремнистые чугуны с содержанием кремния более 12,0 % имеют повышенную усадку и склонны к образованию усадочных раковин. Для предупреждения образования горячих и холодных трещин в отливках из этих чугунов их удаляют из формы сразу после затвердевания и охлаждают в печи, нагретой до 760÷800°С, или обеспечивают медленное охлаждение в форме. Отливки хрупки и чувствительны к механическим, тепловым ударам и требуют осторожного обращения при механической обработке, транспортировке и монтаже. Они хорошо полируются и сопротивляются износу, в том числе и абразивному. Вместе с тем обрабатывать их можно только абразивами. Вследствие большой усадки при конструировании отливок необходимо избегать выступов, фланцев, ребер, препятствующих усадке.

В колонне денитрации, относительная нагрузка по жидкой (L) и газовой (G) фазам (L/G) изменяется от низа до верха колонны в 10 и более раз. Поэтому лишь небольшое количество конструкций аппаратов нашло применение в промышленности. В настоящее время наибольшее распространение получили колонны Варваричева, ГБХ и Степанова (рис.1.7 - 1.9) [7].

Это барботажные колпачковые колонны, отличающиеся числом колпачков на тарелке. Производительность колонн по продукционной 98% азотной кислоте составляет 30, 50, 70 т/сутки,

соответственно для колонн Варваричева, ГБХ и Степанова, при одинаковом диаметре колонн, равном 1 м. Относительное увеличение производительности достигнуто за счет увеличения поверхности контакта фаз и соответствующего увеличения сечения переливных устройств на тарелке.

На рис.1.7 и 1.10 представлена колонна Варваричева с семью барботажными колпаками. Царги колонны изготовлены с семью штуцерами диаметром 120 мм для прохода газа. Каждый штуцер накрыт барботажным колпаком диаметром 260 мм с зубцами высотой 35 мм. Газы, проходя зазор между стенками колпака и газового штуцера, барботируют через слой кислоты, создавая тем самым контакт между газовой и жидкой фазами. Для перетока жидкости с одной царги на другую в дне царги устанавливается переливной патрубков диаметром 120 мм. Переливные патрубки на тарелках установлены в противоположных сторонах. Это обеспечивает увеличение времени пребывания жидкости и равномерную работу всех барботажных колпаков. Переливной патрубков устанавливается так, чтобы верхний конец его был несколько выше верха прорези зубцов колпака, а нижний был погружен в кислоту, находящуюся на царге, лежащей ниже.

С целью повышения производительности на Казанском пороховом заводе создана колонна ГБХ. В качестве названия колонны принята аббревиатура, состоящая из первых букв фамилий разработчиков колонны – Гуськов, Быков, Халымбаджа. В колонне ГБХ на царге установлен всего один большой барботажный колпак и два диаметрально расположенных переливных патрубков (рис. 1.8) [10]. По своим наружным размерам царги колонн Варваричева и ГБХ не отличаются. Диаметр царги 1000 мм, высота царги 250 мм. Барботажный колпак в колонне ГБХ выполнен четырехлепестковой формы и имеет зубцы высотой 25 мм. В царге расположены два переливных патрубков диаметром 115 мм.

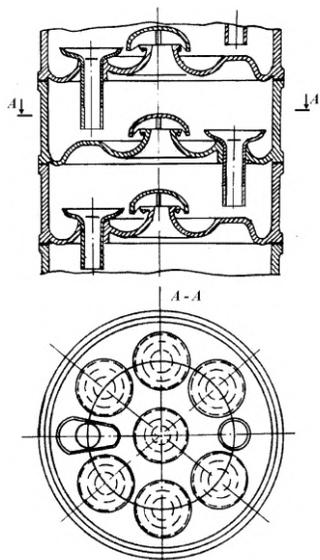


Рис.1.7. Рабочие ступени колонны Варваричева

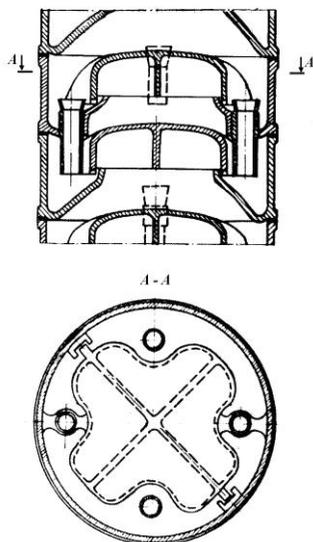


Рис.1.8. Рабочие ступени колонны ГБХ

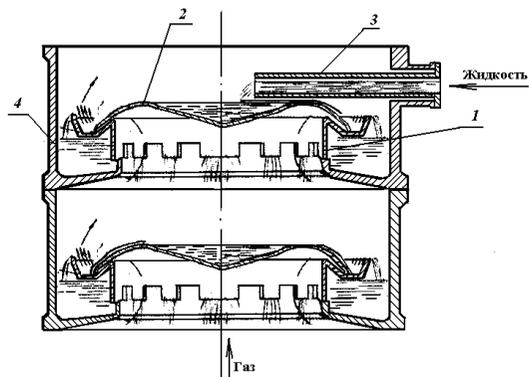


Рис.1.9. Рабочая ступень колонны Степанова:
1-направляющий стакан; 2-колпак; 3-труба; 4-царга

На рис. 1.10 и 1.11 представлены фотографии элементов промышленных колонн денитрации: семиколпачковой колонны Варваричева и колонны Степанова.



Рис. 1.10. Царга семиколпачковой колонны Варваричева



а



б

Рис. 1.11. Царга колонны Степанова:
а – царга с барботажным колпаком; б - царга

Диаметр отверстия для прохода газов в колонне ГБХ равен

450 мм. Производительность ГБХ выше производительности колонны Варваричева в 1,5 раза. Узким местом, препятствующим увеличению производительности колонны, является малая площадь сечения переливного патрубка. При увеличении количества подаваемой в колонну кислоты, когда скорость ее течения по тарелке царги превышает 0,1 м/с, пузырьки газа, образовавшиеся при барботаже, не успевают выделиться из кислоты и оторваться от нее. Они увлекаются в переливной патрубок, где при недостаточной площади его сечения создают газовую пробку. Это приводит к «повышению уровня кислоты на тарелке царги и резкому увеличению сопротивления проходу газов. В результате нарушается нормальная работа колонны. Попытка устранить этот недостаток сделана в колонне Степанова, царга которой показана на рис. 1.9 и 1.11 [7]. В колонне Степанова уровень барботажа под колпаком практически не зависит от уровня кислоты на тарелке. Эти уровни разъединены. Царга имеет такой же диаметр 1000 мм, по высоте царга увеличена до 350 мм. Ступень работает следующим образом. Газ поступает снизу, проходит через центральное отверстие и барботирует под колпаком через слой кислоты. При барботаже кислота находится не на тарелке, а в кольцевом кармане, который является частью направляющего стакана. Непосредственный контакт между газом и жидкостью осуществляется не только в процессе барботажа, но и при движении их навстречу друг другу внутри направляющего стакана. Отсутствие переливных труб создает условия для увеличения пропускной способности по жидкой фазе.

По сравнению с семиколпачковой колонной Варваричева (при одном и том же диаметре царг) в колонне Степанова периметр слива кислоты увеличен более чем в 2,5 раза, периметр барботажа более чем в 1,5 раза и площадь сечения канала для прохода газа более чем в 2,5 раза. Проектная производительность колонны Степанова более чем в два раза выше производительности семиколпачковой колонны того же диаметра. Однако примене-

ние принципа барботажа ограничивает производительность колонн.

Анализ конструкций колонн денитрации отработанных кислот показывает, что эволюция их развития соответствует основным путям интенсификации процессов, протекающих в колонне. Однако повышение производительности барботажных колонн приводит к интенсивному брызгоуносу и захлебыванию колонны. Повышение производительности за счет увеличения диаметра аппаратов наталкивается на ряд конструкторских, технологических и производственных трудностей отливки царг из-за хрупкости ферросилида. В связи с этим при создании новых аппаратов необходимо использовать иной, отличный от барботажа, принцип взаимодействия контактирующих фаз. Например, разработанная в ДНИХТИ (Дзержинский научно-исследовательский химико-технологический институт, ныне ФГУП ГосНИИ «Кристалл») струйно-центробежная колонна (рис.1.12) дала положительный результат по увеличению производительности [16].

Колонна состоит из рабочих тарелок, днища, крышки. На рабочей тарелке установлен осевой завихритель, собранный из 24 лопаток. Рабочие тарелки имеют 4 лотка, по которым жидкость перетекает на нижележащую тарелку. Переток жидкости осуществляется в центр осевого завихрителя, откуда она подхватывается газовым потоком, раскручивается и отбрасывается на стенку рабочей тарелки. С рабочей тарелки по лоткам жидкая фаза перетекает на нижележащую ступень. Парогазовая смесь, контактируя на каждой ступени с жидкостью, поднимается вверх. По результатам производственных испытаний производительность колонны по продукционной 98% азотной кислоте составила 90 т/сут. [17].

Положительные результаты промышленных испытаний струйно-центробежной колонны денитрации показали, что интенсификация гидродинамического режима взаимодействия га-

зовой и жидкой фаз позволила увеличить производительность и эффективность колонны.

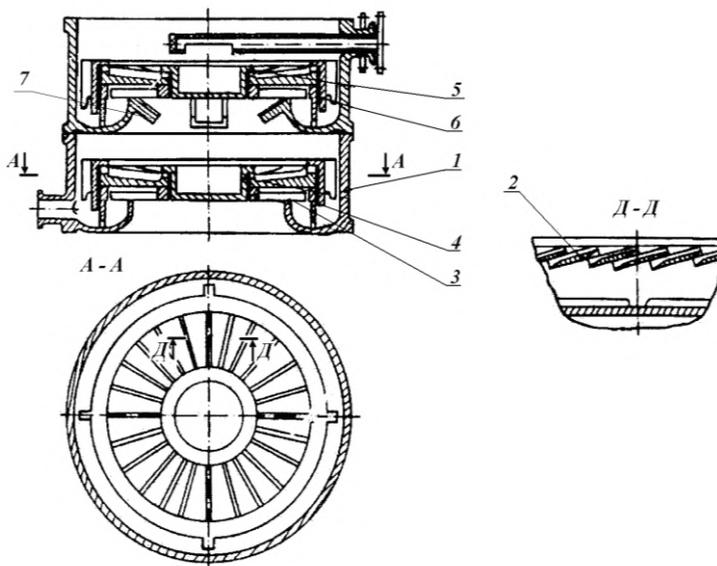


Рис.1.12. Рабочие ступени струйно-центробежной колонны ДНИХТИ (г. Дзержинск): 1-царга; 2-лопатки; 3-кольцо; 4-кольцо опорное; 5-приемная воронка; 6-кольцо прижимное; 7-лоток

Общим недостатком известных в промышленности колонн денитрации является недостаточная степень отгонки азотной кислоты и оксидов азота на первой по ходу газа ступени. Вытекающая из колонн денитрации отработанная серная кислота не должна содержать азотную кислоту и оксиды азота. Однако существующие колонны денитрации не обеспечивают полной отгонки соединений азота. На заводах отрасли в технологических регламентах производств установлено содержание соединений азота в жидкости после колонны в пределах 0,03-0,05% масс.

Для полного удаления соединений азота можно использовать

денитрирующие агенты, которые восстанавливают азотную кислоту и оксиды азота до азота. Эффективными восстановителями являются: гидросиламин, карбамид, сульфат и оксалат аммония [18 ÷ 20]. Другая группа денитрирующих агентов (алифатические спирты, формальдегид, уротропин) восстанавливают азотную кислоту до NO_x [21,22]. Процесс восстановительной денитрации является длительным (5 ÷ 40 мин) и для его осуществления необходимо дополнительное оборудование. Кроме того, в процессе восстановительной денитрации серная кислота охлаждается, что приводит к снижению производительности концентратора серной кислоты и увеличению расхода природного газа на концентрирование.

В этой связи надо стремиться к максимальной отгонке соединений азота в колонне денитрации, особенно на первой по ходу пара (газа) ступени. На первую по ходу пара (газа) ступень подается перегретый пар при температуре 200-250°C, и полнота отгонки соединений азота зависит от способа взаимодействия газовой и жидкой фаз на этой ступени.

Первая ступень известных колонн денитрации (рис.1.13) состоит из ферросилидového днища 1, имеющего два штуцера: в один из них вставляется форсунка 2 для ввода перегретого пара в колонну, второй 3 служит для отвода отработанной серной кислоты из колонны.

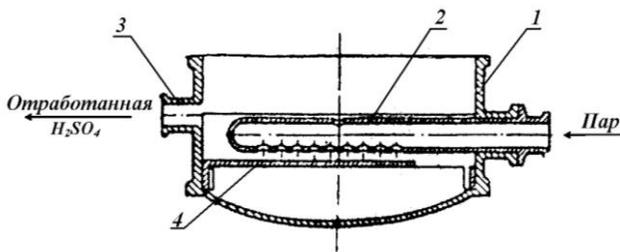


Рис.1.13. Первая по ходу пара ступень колонны денитрации: 1 – днище; 2 – форсунка; 3 – патрубок выхода кислоты; 4 - желоб

Для увеличения полноты отгонки соединений азота под форсункой установлен желоб 4. Однако такая конструкция не обеспечивает полного контакта всей кислоты с паром, так как часть кислоты проходит вне зоны контакта фаз. Это снижает эффективность ступени.

В работе [23] предлагается другая конструкция первой по ходу газа ступени колонны денитрации. Схема конструкции представлена на рис.1.14.

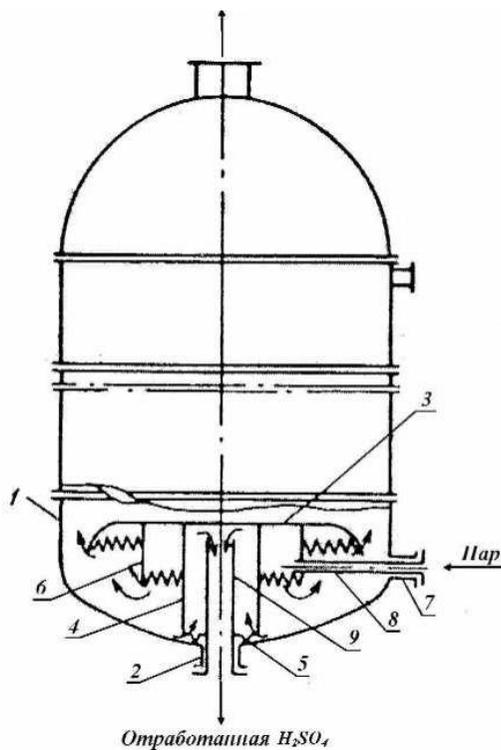


Рис.1.14. Колонна денитрации отработанных кислот: 1 – днище; 2 - патрубок; 3 – барботажный колпак; 4 – опорный стакан; 5 – патрубок выхода кислоты; 6 – кольцо; 7 – патрубок; 8 – труба ввода пара

Увеличение полноты отгонки азотной кислоты и оксидов азота достигается тем, что устройство для ввода пара выполнено в виде концентрических колец 6 с прорезями для прохода пара. Эта конструкция работает следующим образом. Острый водяной пар вводится по трубе 8 в объем, образованный опорным стаканом 4 и концентрическим кольцом 6. Кислота стекает с тарелки на барботажный колпак 3 и по нему в полость днища 1. Пар барботирует через прорези кольца, где интенсивно взаимодействует с кислотой. Затем газ поступает в объем, образованный барботажным колпаком и концентрическим кольцом, и вновь барботирует через кислоту. Кислота через окна в опорном стакане поступает в гидрозатвор и через трубу 9 выводится из колонны.

Однако, в этой конструкции возможен проскок кислоты вне зоны контакта фаз. Кроме того, сложность конструкции, невысокая пропускная способность по пару (газу), ограниченная уносом жидкости с паром в условиях барботажного режима работы, а также неустойчивая работа при изменении нагрузки парогазового потока являются недостатками данного технического решения, приводящими к снижению полноты отгонки азотной кислоты и оксидов азота из отработанной серной кислоты.

Анализ известных конструкций первых по ходу пара (газа) ступеней колонн денитрации показывает, что для интенсификации процесса отгонки соединений азота из серной кислоты необходимо применить иной, в отличие от барботажа, принцип взаимодействия газовой и жидкой фаз. Наиболее перспективным является вихревой способ взаимодействия фаз, осуществляемый в вихревых контактных устройствах (ВКУ). Взаимодействие фаз в вихревом, высокотурбулированном газожидкостном потоке позволит интенсифицировать процессы десорбции соединений азота из жидкой в газовую фазу.

На основе проведенного анализа физико-химических основ процесса денитрации, а также конструкций колонн денитрации

отработанных кислот можно сформулировать следующие специфические трудности:

- наличие в отработанной кислоте нитропродуктов и растворенных оксидов азота;
 - большой диапазон изменения внутри колонны денитрации массового отношения расходов контактирующих газовой (G) и жидкой (L) фаз, достигающий до $L/G = 1 \div 12$.
 - сложность выдержки необходимых установочных барботажных уровней на каждой ступени;
 - высокая химическая активность отработанной кислоты, приводящая к применению таких материалов, как: керамика, природные кислотоупоры, термостойкое стекло, высококремнистый чугун (ферросилид).
 - высокий температурный интервал работы колонны денитрации, находящийся в пределах $90 \div 250^\circ\text{C}$;
 - большие газовые выбросы оксидов азота в атмосферу.
- Борьба с этими трудностями предполагает разработку новых способов интенсификации и новых аппаратов.

1.3. Разработка и исследование вихревой колонны денитрации отработанных кислот

Конструкция контактных ступеней новой колонны денитрации отработанных кислот должна соответствовать следующим требованиям:

- возможности отливки деталей из коррозионно-стойкого чугуна - ферросилида марки ЧС-15 или изготовления из фторопласта. В настоящее время в качестве кислотоупорного материала нашли широкое применение в промышленности фторопласты. Высокая прочность связи атомов фтора и углерода обуславливают хорошее сочетание ценных химических и физических свойств фторопластов. Промышленностью выпускаются большое количество марок фторопластов. В химической промыш-

ленности применяют фторопласты марки Ф – 4, Ф – 4М, Ф – 4Д, Ф – 4МБ, которые обладают высокой химической стойкостью в смесях азотной и серной кислот до 200⁰С [24].

- возможности работы в широком диапазоне изменения нагрузок по газовой и жидкой фазам ($L/G = 1 \div 12$);

- создания интенсивного гидродинамического режима взаимодействия газовой и жидкой фаз, позволяющего обеспечить интенсификацию тепломассообменных процессов протекающих в колонне, повышение производительности по получаемой 98%-ной азотной кислоте.

Интенсификация процесса денитрации возможна при использовании прямоточного закрученного движения взаимодействующих фаз, которое осуществляется в массообменных вихревых контактных устройствах (ВКУ). Результаты проведенных исследований ВКУ показывают их устойчивую работу и высокую эффективность тепломассообмена в широком диапазоне изменения нагрузок по фазам [25, 26]. Их применение позволяет увеличить скорость потока фаз в колонне и обеспечить надежную сепарацию. Это приводит к повышению производительности колонн при одном и том же диаметре, равном 1 м. В настоящее время разработано и исследовано большое количество вихревых контактных устройств различных типов. Большинство из них разработаны для конкретных химико-технологических процессов, т.е. области применения и исследования ВКУ ограничены индивидуальными требованиями процесса.

Многообразие конструкций ВКУ приводит к необходимости их классификации, которая позволяет более объективно подойти к выбору того или иного контактного устройства и выявить направления их дальнейшего совершенствования. На рис.1.15 представлена разработанная нами классификационная схема, охватывающая массообменные вихревые контактные устройства по гидродинамическим и конструктивным особенностям.

Вихревые контактные устройства состоят из завихрителя, контактного патрубка и отбойного устройства. На рис.1.16 представлены возможные варианты исполнения завихрителей и расположения их по отношению к контактному патрубку. На рис. 1.17 представлены конструкции контактных патрубков.

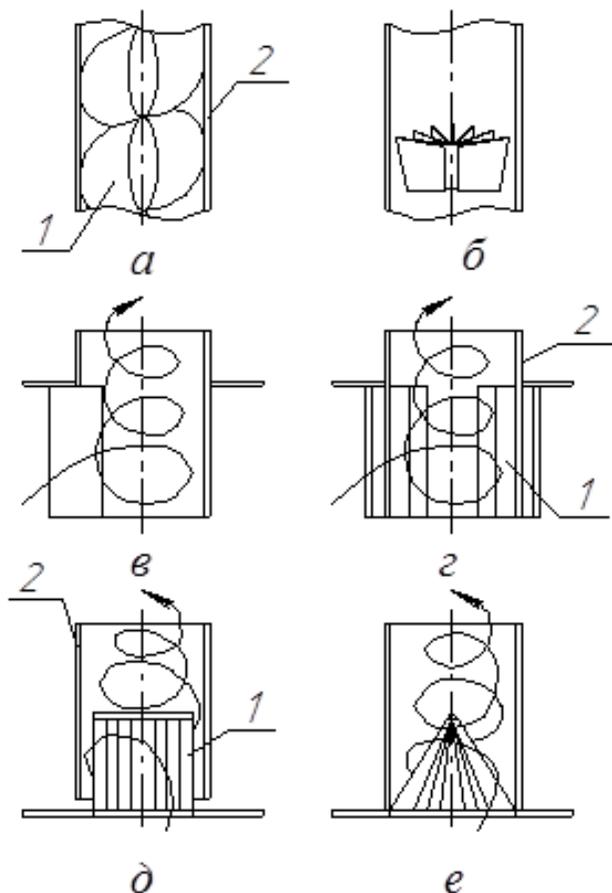


Рис.1.16. Разновидности завихрителей и их расположение по отношению к контактному патрубку: 1- завихритель; 2 – контактный патрубок

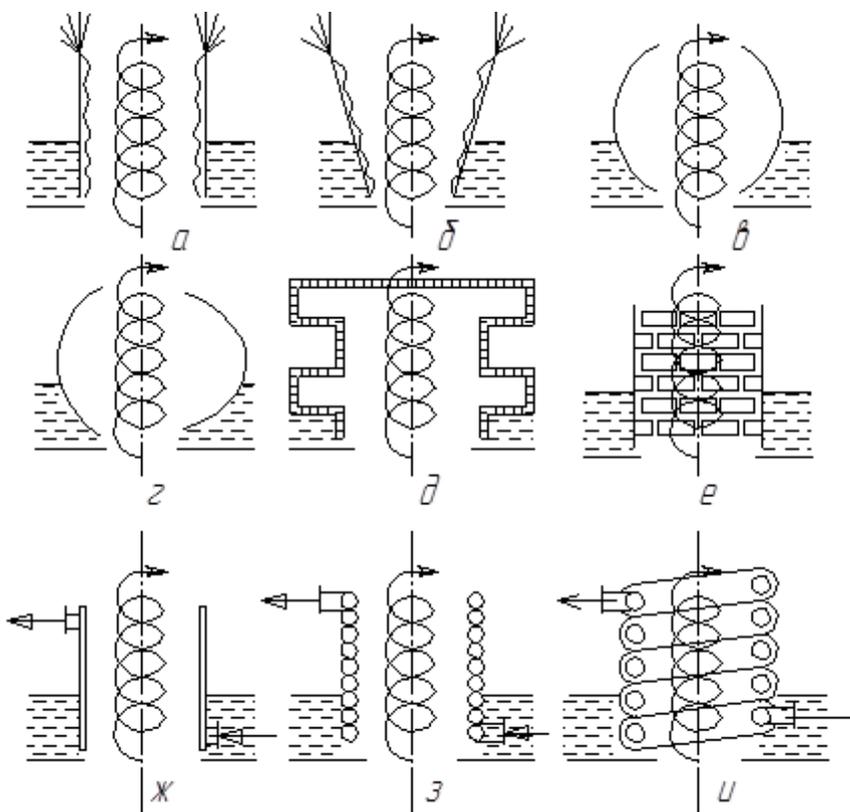


Рис.1.17. Разновидности контактных патрубков

В промышленных аппаратах находят применение ВКУ со спиральным (рис.1.16 *a*), осевым (*б*), тангенциально-лопаточным, однощелевым (*в*) и многощелевым (*г - е*) завихрителями. Завихрители могут располагаться как внутри контактного патрубка (рис. 1.16 *a, б, д, е*), так и под контактным патрубком (*в, з*). Контактный патрубок с прорезями (*е*) позволяет улучшить сепарацию жидкости при высоких нагрузках по жидкости. Повышение эффективности тепломассообменных процессов обеспечивается

при выполнении патрубка с рубашкой (*ж*), трубчатой, навитой по спирали (*з*) или желобчато-винтовой (*и*) форм.

Наиболее распространенной формой патрубка является цилиндрическая форма (рис.1.17 *а*). Выполнение контактного патрубка конической (*б*) или выпуклой (*в*, *г*) форм позволяет обеспечить увеличение количества удерживаемой жидкости и времени контакта газовой и жидкой фаз. Минимальный унос жидкости из вихревого устройства обеспечивается при выполнении патрубка из волокнистого материала (*д*).

Разделение газовой и жидкой фаз после их взаимодействия осуществляется с использованием различных конструкций отбойных устройств (рис. 1.18).

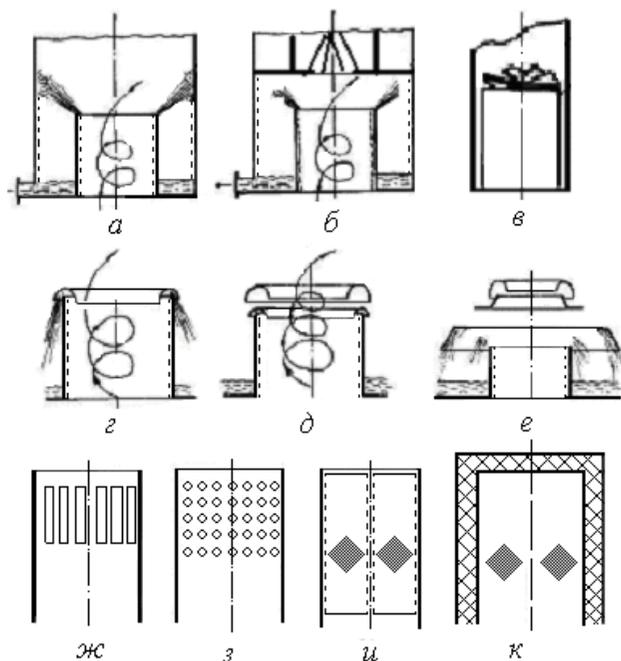


Рис.1.18. Разновидности отбойных устройств

В вихревом аппарате, представленном на рис. 1.18 *а*, сепарация жидкости осуществляется на стенке аппарата. В аппарате (*б*) сепарация жидкости происходит в сепарационной зоне, расположенной между верхним срезом контактного патрубка и вышележащей тарелкой. В качестве отбойного устройства используются аксиальные (*в*) или тангенциальные завихрители. Наибольшее распространение в промышленности получил отбойник тороидальной формы (*г* - *е*). Для обеспечения сепарации фаз при повышенных расходах жидкости верхняя часть контактного патрубка выполнена с перфорацией (*ж, з*) или в виде сетки (*и*). При высоких нагрузках по газовой фазе минимальный брызгоунос жидкости со ступени обеспечивается при выполнении контактного патрубка из волокнистого фильтрующего материала (*к*).

Интенсификация процесса абсорбции легкорастворимых газов возможна за счет применения вихревых аппаратов [27]. Вихревые аппараты могут быть с восходящим и нисходящим потоком газовой и жидкой фаз. При больших расходах газовой фазы необходимо стремиться к сокращению капитальных и эксплуатационных затрат. Сокращение эксплуатационных затрат обеспечивается снижением гидравлического сопротивления аппарата и повышением его надежности. Применение принципа нисходящего вихревого движения газожидкостного потока обеспечивает снижение гидравлического сопротивления аппарата и высокую надежность при минимуме капитальных затрат [28]. На рис. 1.19 представлена конструкция разработанного нами вихревого абсорбера, работающего в нисходящем потоке фаз [29]. Вихревой моногидратный абсорбер предназначен для абсорбции триоксида серы серной кислотой с получением 98,6%-ной продукционной серной кислоты в крупнотоннажном производстве серной кислоты на Кингисеппском заводе минеральных фосфатных удобрений ООО ПГ «Фосфорит». Основным массообменным элементом вихревого абсорбера является вихревое контактное устройство.

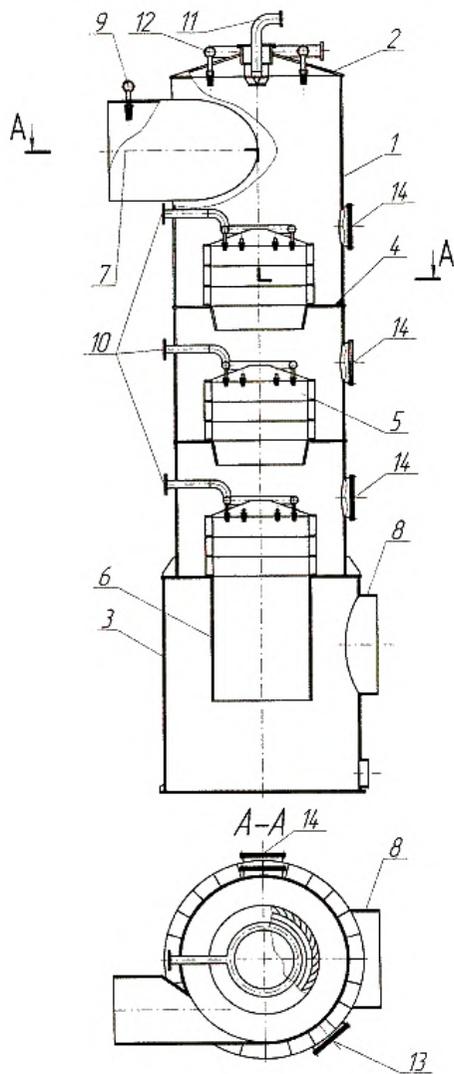


Рис.1.19. Вихревой моногидратный абсорбер с нисходящим потоком фаз:
 1 - корпус; 2 - крышка; 3 - днище; 4 - тарелка; 5 - завихритель; 6 - контактный патрубок; 7, 8 - газоход; 9 - коллектор газохода; 10 - коллектор завихрителя; 11 - центральная форсунка; 12 - коллектор; 13 - патрубок; 14 - люк-лаз



Рис. 1.20. Фотография промышленного вихревого моногидратного абсорбера серной кислоты

Схема вихревого контактного устройства представлена на рис. 1.20. В вихревом абсорбере газовый поток пронизывает падающий между вихревыми контактными устройствами слой жидкости. При этом полностью исключается проскок газа без надежного интенсивного контакта с жидкостью. В аппарате достигается высокая кратность обновления поверхности контакта фаз. В падающем слое жидкости происходит образование газожидкостного слоя с активным и быстрым обновлением поверхности контакта фаз. Не менее интенсивный контакт осуществляется в зоне между пластинами завихрителя.

Результаты промышленной эксплуатации абсорбера показали, что степень абсорбции триоксида серы составила 99,99% [30 - 32].

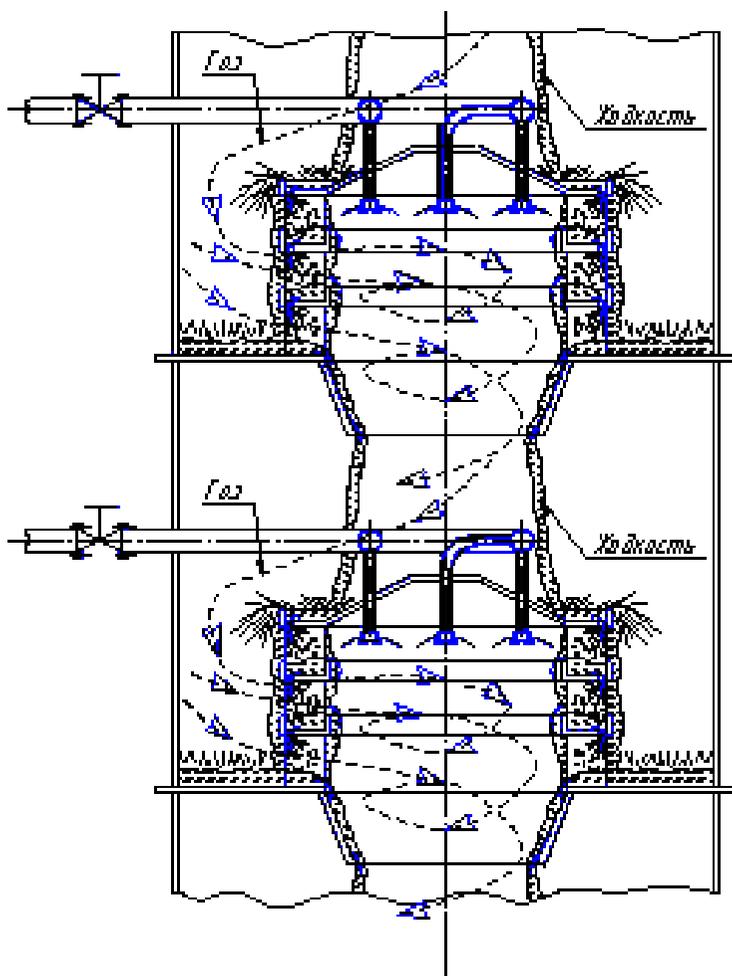


Рис. 1.21. Схема движения жидкости и газа в вихревом контактном устройстве с нисходящим способом взаимодействия фаз



Рис. 1.22. Вид на завихритель промышленного вихревого моногидратного абсорбера серной кислоты



Рис. 1.23. Лопатки завихрителя промышленного вихревого моногидратного абсорбера серной кислоты

Гидравлическое сопротивление вихревого аппарата с нисходящим способом контактирования фаз при расходе газового потока 100 тыс. м³/ч составило 0,70 кПа. Разработанный вихревой абсорбер с нисходящим способом взаимодействия фаз является надежным, высокоэффективным, компактным, маломатериалоемким и обладает пониженным гидравлическим сопротивлением. На конструкцию вихревого аппарата с нисходящим потоком фаз получены патенты КНР и Евросоюза [33,34].

Наиболее распространенными вихревыми контактными устройствами являются ВКУ пленочного типа и с многократным диспергированием жидкости. В ВКУ пленочного типа (рис.1.24, 1.25) завихритель расположен внутри контактного патрубка, а жидкость находится в зоне контакта фаз в виде высокотурбулизованной пленки, брызг и струй.

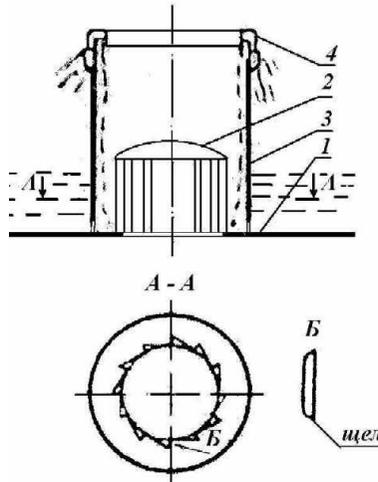


Рис.1.24. Вихревое контактное устройство пленочного типа с рециркуляцией жидкости на ступени:
 1 – тарелка; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубкок; 4 – сепаратор

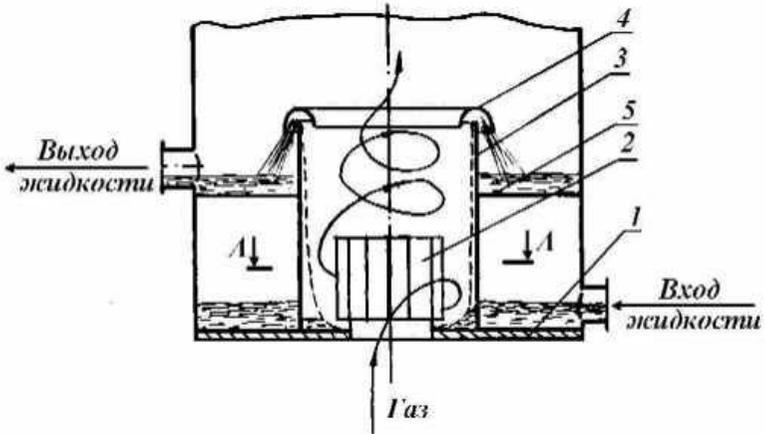


Рис.1.25. Вихревое контактное устройство пленочного типа без рециркуляцией жидкости на ступени:
 1 – тарелка; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубкок; 4 – сепаратор;
 5 – сливная тарелка

Такие аппараты широко применяются как для проведения процессов массообмена [35], так и для механической очистки газов от твердых и жидких частиц в поле центробежных сил [36]. Вихревые устройства пленочного типа позволяют создавать аппараты различного диаметра с различным количеством контактных устройств на тарелке.

С 1980 г. на ФКП «Тамбовский пороховой завод» в непрерывной эксплуатации находится вихревой абсорбер паров и тумана азотной кислоты с 19-ю ВКУ (рис. 1.24) на одной тарелке [37]. Проведены исследования аэрогидродинамических и массообменных характеристик вихревых контактных устройств в широком диапазоне изменения нагрузок по газовой и жидкой фазам [38 - 40]. Абсорбер имеет диаметр 1,4 м. Производительность аппарата по газу составляет $18000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В научно - исследовательском институте йодобромной промышленности (г. Саки) проведены опытно – промышленные испытания вихревого десорбера йода предназначенного для десорбции йода из искусственной буровой воды. Аппарат представляет собой колонну диаметром 300 мм, состоящую из трех царг, установленных друг на друга (рис.1.26). Между царгами установлены три тарелки с вихревыми контактными устройствами. Вихревое устройство состоит из аксиально-тангенциального завихрителя, установленного на тарелке и контактного патрубка. Для снижения брызгоуноса жидкости из контактного устройства в верхней части контактного патрубка между двумя слоями сеток установлен полипропиленовый фильтр. Диаметр контактного патрубка ВКУ составляет 200 мм. В аппарате две нижние царги являются рабочими, а верхняя царга - брызгоуловительной.

Аппарат работал при следующих режимных параметрах: расход воздуха составлял $400 \div 1000 \text{ м}^3/\text{час}$, плотность орошения $60 \div 80 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, максимальное массовое отношение расхода жидкости к расходу газа (L/G) достигало 10.

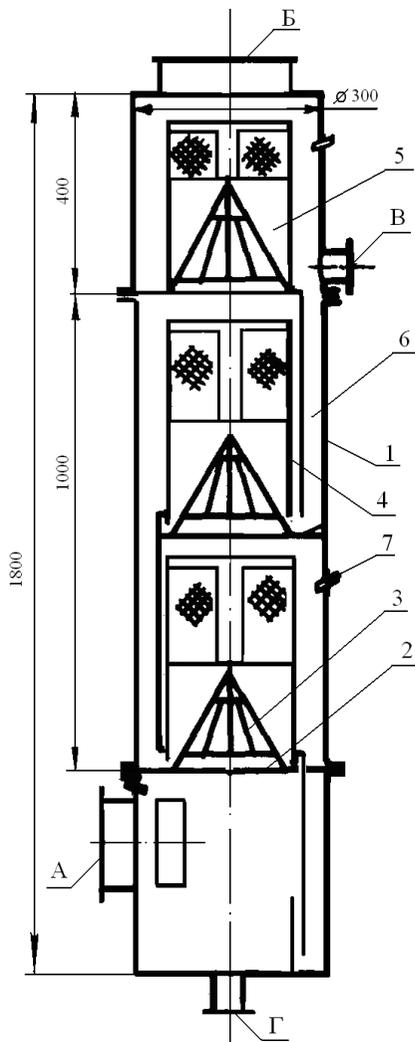


Рис.1.26. Вихревой десорбер йода из искусственной буровой воды:
 1-корпус; 2-тарелка; 3-завихритель; 4- контактный патрубок;
 5-брызголовушка; 6-линии перелива жидкости; 7-пробоотборник; А-вход га-
 за; Б-выход газа; В-вход жидкости; Г-выход жидкости

Результаты испытаний опытного аппарата с разработанными ВКУ показали их высокую эффективность в процессе десорбции йода. На графике (рис.1.27) представлена зависимость степени отдувки от скорости газа в патрубке ВКУ. Видно, что с увеличением плотности орошения и скорости газа степень отдувки составляет 85÷88 %.

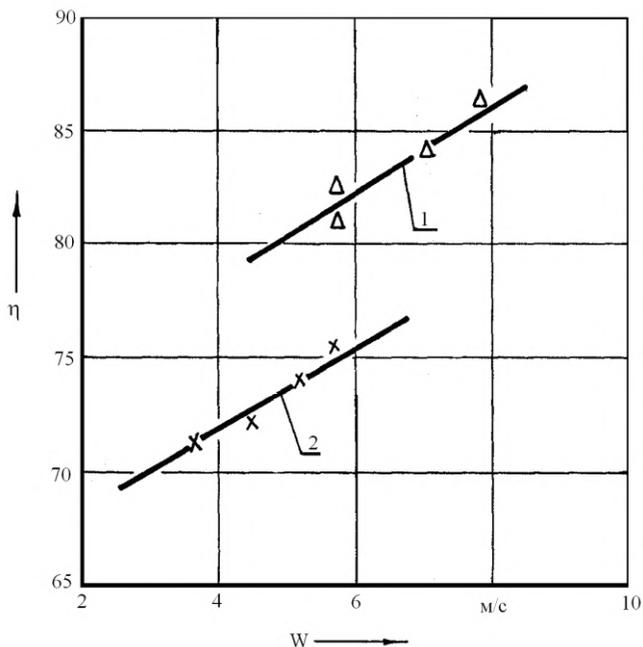


Рис.1.27. Зависимость степени отдувки йода (ξ) от скорости газа в патрубке ВКУ (W) при плотностях орошения тарелки (L):
1- $80 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; 2- $60 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$

На Стерлитамакском АОТ «Сода» проведены опытно-промышленные испытания вихревого промывателя газов колонн – 2, предназначенного для окончательной абсорбции аммиака изходящих газов свежим рассолом. Конструкция вихревого промывателя газов колонн-2 (ВПГКЛ-2) представлена на рис.1.28.

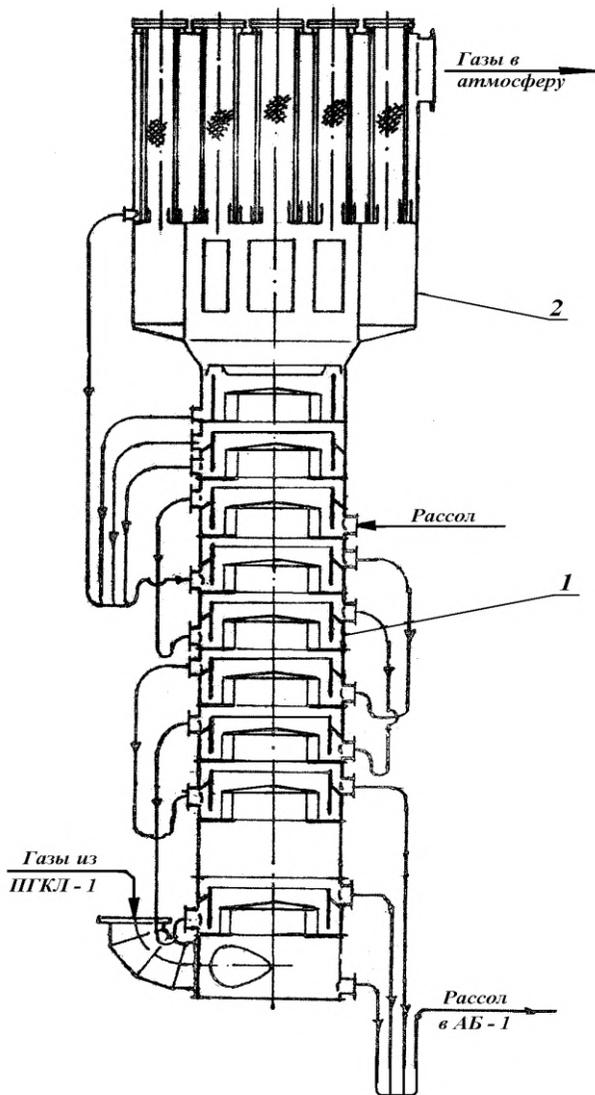


Рис. 1.28. Вихревой промыватель газов колон – 2:
 1 – вихревая колонна; 2 – брызгоголовушка

Аппарат представляет собой колонну диаметром 1,5 м [41]. В верхней части аппарат имеет брызгоголовушку диаметром 3,6 м. Общая высота аппарата 12,0 м. Аппарат состоит из двух основных частей: вихревой колонны 1, собранной из царг и брызгоголовушки 2 с рукавными фильтрующими элементами. В каждой царге установлено вихревое устройство пленочного типа, состоящее из завихрителя и контактного патрубка. Для снижения брызгоуноса между рабочими ступенями и предотвращения продольного перемешивания жидкости по аппарату в целом, после каждой рабочей ступени установлены брызгоуловительные ступени. Переток жидкости по рабочим и брызгоуловительным ступеням производится по линиям перетока жидкости с «U» - образными гидрозатворами, установленными снаружи аппарата. Конструкция вихревой рабочей ступени представлена на рис.1.29 [42].

Вихревая рабочая ступень состоит из царги 1 диаметром 1,5 м, завихрителя 2, контактного патрубка 3 диаметром 1,0 м. Внутри царга разделена кольцевой перегородкой на нижнюю 4 и верхнюю 5 зоны. В нижней зоне царга выполнена с тарелкой 6 и центральным отверстием. На тарелку устанавливается завихритель, боковая поверхность которого выполнена из тангенциально расположенных лопаток 7, образующих между собой тангенциальные щели 8. Жидкость подается в нижнюю зону царги через тангенциально расположенные патрубки 9, а выводится через патрубки 10 в верхней зоне. Патрубки 9 установлены тангенциально для увеличения турбулизации жидкой фазы на контактной ступени, что приводит к интенсификации теплообмена и к исключению возможности выпадения солей из рассола.

Испытания проводились в широком диапазоне изменения нагрузок по фазам: газовой – $(7 - 18) \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$, жидкой – $40 - 90 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация аммиака на входе в аппарат составляла $25 - 80 \text{ г}/\text{м}^3$. Эффективность абсорбции аммиака в аппарате при этих режимах работы составила 99,9%.

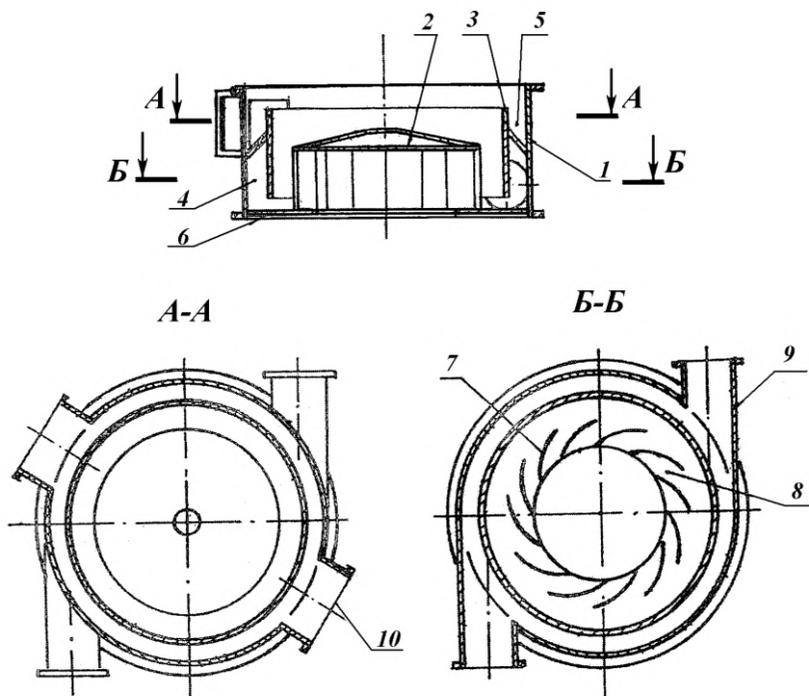


Рис.1.29. Вихревая рабочая ступень:

1 – царга; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубок; 4 – нижняя зона; 5 – верхняя зона; 6 – тарелка; 7 – лопатки завихрителя; 8 – щели завихрителя; 9 – патрубок входа жидкости; 10 – патрубок выхода жидкости

При высоких нагрузках по газовой (15000-18000) м³/ч и жидкой (60-90) м³/ч фазам концентрация аммиака в отходящих газах составляет 50-100 мг/м³, что значительно ниже, чем после барботажных промывателей [43 - 45]. На рис. 1.30 представлен опытно-промышленный вихревой промыватель газов колонн-2.

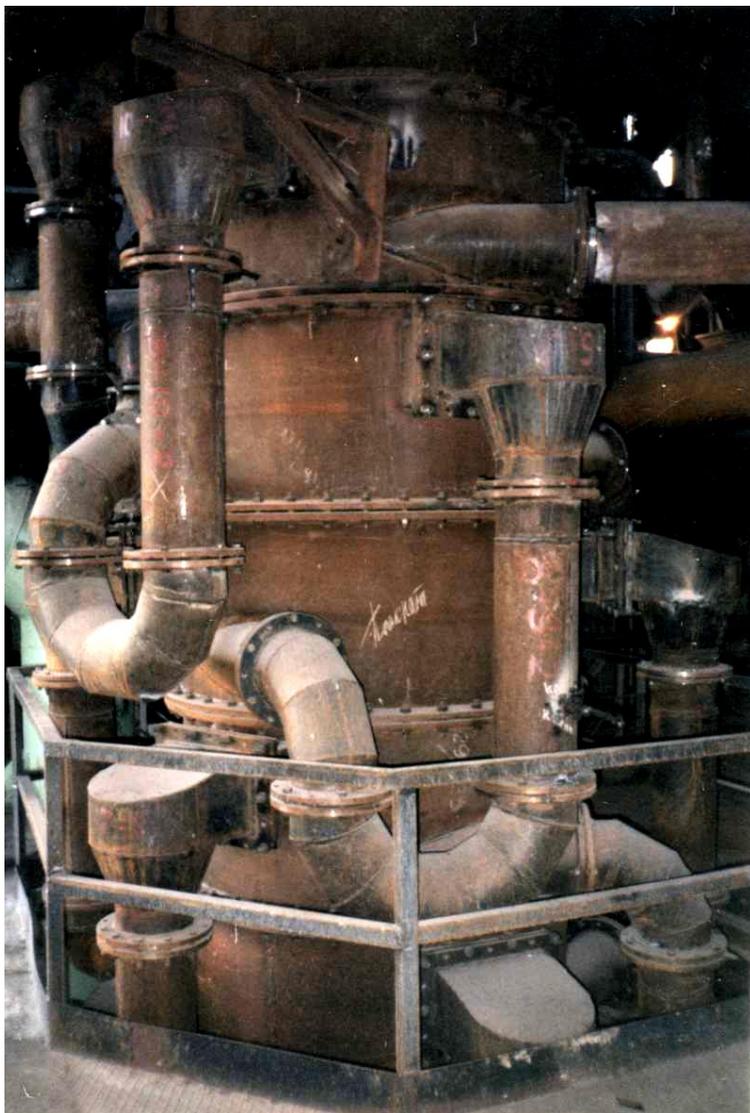


Рис. 1.30. Фотография опытно - промышленного вихревого промывателя газов колонн – 2

В ВКУ распылительного типа с многократным диспергированием фаз (рис.1.31), жидкость внутри контактной зоны находится в виде высокотурбулизированного, вращающегося слоя [46].

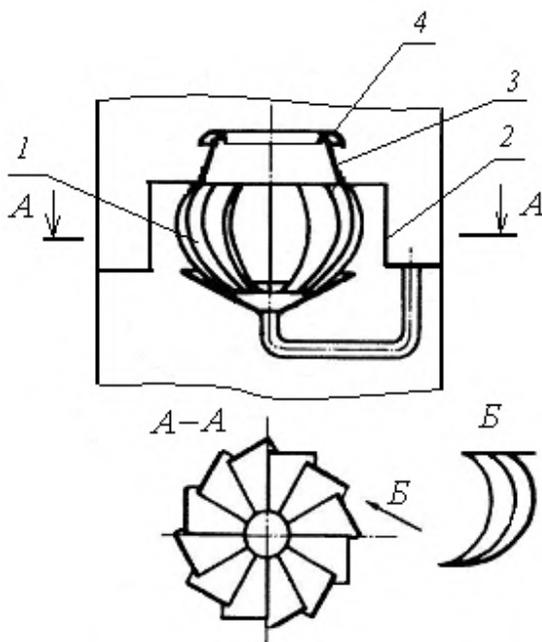


Рис.1.31. Вихревое контактное устройство распылительного типа:
 1 – пластины завихрителя; 2 – тарелка; 3 – контактный патрубкок;
 4 – отбойник

ВКУ пленочного типа, по сравнению ВКУ распылительного типа, обладают более широким диапазоном беспровальной работы, что позволяет этим контактными устройствам вступать в работу при скоростях газа в щелях примерно в два раза меньше, чем распылительные ВКУ. Это преимущество является существенным для нижних рабочих ступеней колонн денитрации, где недопустим провал азотной кислоты на нижележащие ступени. Увеличение провала азотной кислоты приводит к повышению газового вы-

броса азотной кислоты и оксидов азота в процессе концентрирования серной кислоты. Также существенными преимуществами ВКУ пленочного типа являются компактность, технологичность изготовления.

Первая по ходу пара (газа) ступень колонны должна быть расположена в ферросилидовом днище. Поэтому наиболее приемлемой конструкцией для первой ступени является ВКУ распылительного типа. Однако из-за невозможности отливки сложных деталей из ферросилида конструкция вихревого устройства первой ступени должна быть простой, удобной для отливки.

Для разработки второй и последующих ступеней наиболее приемлемыми являются ВКУ пленочного типа.

Однако разработка новых контактных ступеней должна осуществляться в соответствии со специфическими требованиями проведения процесса денитрации отработанных кислот. Действующие промышленные колонны денитрации состоят из царг, на которых расположены барботажные колпаки, лопатки завихрителей и т.д. Переток кислоты между ступенями осуществляется по переточным трубам, расположенным внутри колонны, что снижает площадь сечения прохода газов и производительность колонны.

ВКУ пленочного типа могут работать как в режиме рециркуляции жидкости на ступени, так и без рециркуляции. Рециркуляция жидкости приводит к снижению эффективности ступени за счет проскока части жидкости вне зоны контакта. Поэтому ВКУ без рециркуляции жидкости (рис.1.25) можно принять за основу при разработке рабочей ступени новой колонны.

Нами разработана новая конструкция вихревой колонны денитрации отработанных кислот [47], представленная на рис.1.32.

Разработанная колонна состоит из установленных друг на друга вихревых контактных ступеней 1. Первая по ходу пара (газа) ступень колонны состоит из ферросилидового днища 1, установленного на нем ферросилидовой царги 3 и вихревого

устройства с двусопловым вводом газа 4, расположенного на отбортовке царги.

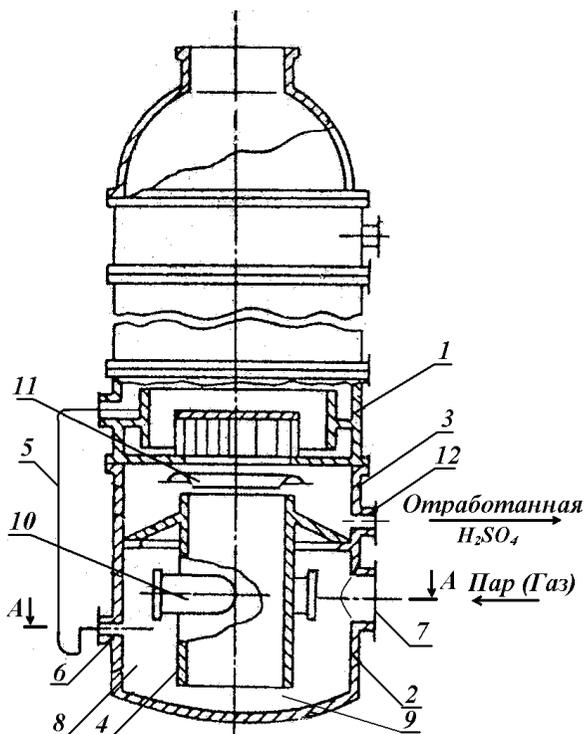


Рис.1.32. Колонна концентрирования и денитрации кислот вихревого типа:

1 – вихревая ступень; 2 – днище; 3 – царга; 4 – вихревое устройство с двумя патрубками для ввода газа; 5 – линия перетока кислоты; 6 – патрубок ввода кислоты; 7 – патрубок ввода пара; 8 – емкость днища; 9 – зазор; 10 – тангенциальный патрубок; 11 – отбойник; 12 – патрубок выхода кислоты

Первая ступень работает следующим образом. Отработанная серная кислота, содержащая остатки азотной кислоты и оксидов азота, по линии перетока кислоты 5 через патрубок 6 поступает на первую по ходу пара (газа) вихревую ступень колонны.

Перегретый водяной пар входит в днище через патрубок 7. Серная кислота заполняет нижнюю часть днища 8 выше уровня зазора 9, образуя при этом гидрозатвор и исключая проскок пара при работе колонны через зазор. Пар проходит через тангенциальные патрубки 10, приобретает вращательное движение и раскручивается при этом кислоту, поступающую в вихревое устройство через зазор. В области сопряжения корпуса вихревого устройства с тангенциальным патрубком происходит интенсивное взаимодействие пара с жидкостью. Пар дробит жидкость на капли, которые движутся по пересекающимся траекториям, сталкиваются между собой, сливаются и вновь дробятся. При этом развивается значительная площадь поверхности контакта фаз с высокой скоростью обновления. В верхней части вихревого устройства под каплеотбойником 11 происходит сепарация жидкости из закрученного газожидкостного потока.

Вся кислота, поступающая в нижнюю часть днища, контактирует с паром и отводится из царги колонны через патрубок 12. Благодаря этому достигается повышение полноты отгонки азотной кислоты и оксидов азота из отработанной серной кислоты. Такая организация взаимодействия фаз в вихревом газожидкостном потоке позволяет повысить производительность колонны. Схема, разработанной вихревой ступени колонны денитрации, представлена на рис. 1.33.

Вихревая контактная ступень (ВКС) может состоять из двух установленных друг на друга царг или может быть выполнена в виде одной царги, разделенной внутренней поперечной перегородкой на нижнюю и верхнюю зоны. Нижняя царга 1 служит для ввода кислоты на ступень, а верхняя царга 2 - для вывода ее из ступени. При этом полностью исключается проскок жидкости вне зоны контакта фаз, т.е. вся поступающая кислотная смесь контактирует с газом (паром) в ВКУ и отводится из верхней царги.

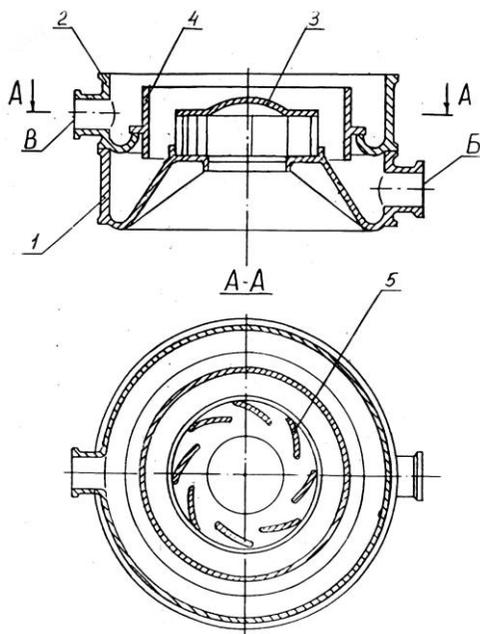


Рис.1.33. Вихревая контактная ступень: 1 - нижняя царга; 2 - верхняя царга; 3 - завихритель; 4 - контактный патрубок; 5 – лопатка завихрителя; Б –патрубок входа жидкости; В – патрубок выхода жидкости

Благодаря этому интенсифицируются процессы отгонки остатков азотной кислоты из слабой (70%) серной кислоты в процессе денитрации. Нижняя царга выполнена с тарелкой, имеющей центральное отверстие. На тарелке установлен завихритель 3. Завихритель выполнен в виде глухого сверху тела вращения, на боковой поверхности, которого расположены лопатки, изготовленные в виде сегментов. На отбортовку верхней царги установлена контактная обечайка, которая расположена с зазором к плоскости тарелки.

Вторая и последующие по ходу газа вихревые контактные ступени работают следующим образом. Газовый поток поступает из нижележащей ступени в завихритель 2. Пройдя тангенти-

альные лопатки завихрителя, газовый поток закручивается в кольцевом пространстве между завихрителем и внутренней стенкой контактного патрубка 3. Вихревой газовый поток подхватывает жидкость, поступающую через зазор между контактным патрубком и тарелкой. При этом образуется вращающийся газожидкостной поток, который поднимается вверх. Между верхним срезом контактного патрубка и тарелкой вышележащей ступени происходит сепарация фаз. Жидкость стекает в карман, образованный отбортовкой верхней царги 1, и отводится из верхней царги через патрубок на нижележащую ступень.

Для разработки конструкции промышленной вихревой колонны денитрации отработанных кислот необходимо провести всесторонние исследования гидродинамических и теплообменных характеристик новых вихревых контактных ступеней, которые заключаются в следующем:

- математическое описание влияния конструктивных параметров вихревых ступеней на гидравлическое сопротивление, брызгоунос и удерживающую способность в широком диапазоне изменения массовых отношений расходов газовой и жидкой фаз (L/G);

- моделирование массоотдачи в газовой и жидкой фазах.

1.3.1. Исследование первой по ходу газа вихревой контактной ступени колонны денитрации отработанных кислот

На рис.1.34 представлено схема исследуемой вихревой ступени с двумя патрубками входа газа.

Вихревая ступень состоит из корпуса 1, тарелки 4, на которой установлено вихревое устройство 2. Вихревое устройство выполнено с двумя патрубками 3 для входа газового потока. Тарелка разделяет вихревое устройство на нижнюю – контактную зону 5 и верхнюю – сепарационную зону 6. Сепарация жидкости из га-

жидкостного потока осуществляется под отбойником 7. Газовый поток в вихревую ступень подается через патрубок 9, жидкость подается через патрубок 8.

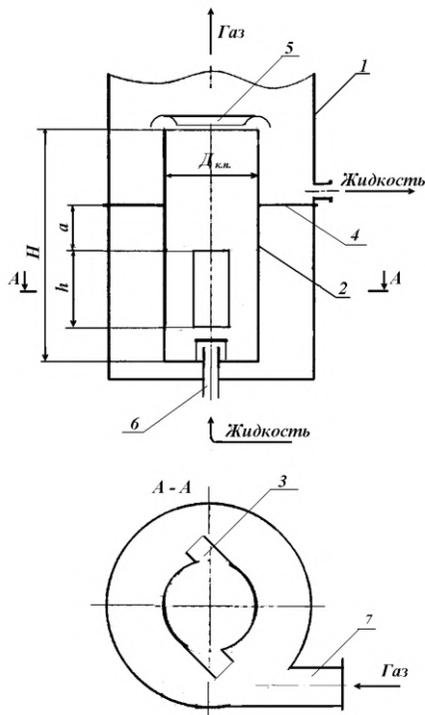


Рис.1.34. Схема исследуемой вихревой ступени: 1 – корпус; 2 – вихревое устройство с двумя патрубками входа газа; 3 – тангенциальные патрубки; 4 – тарелка; 5 - отбойник; 6 – патрубок входа жидкости; 7 – патрубок входа газа

Габариты и эффективность вихревых контактных устройств в значительной степени определяются траекторией нестационарного движения капель жидкости внутри контактного патрубка. При движении газового потока через вихревое устройство энер-

гия его затрачивается на раскручивание, подъем и сепарацию жидкости. Разность давлений газа на входе и выходе из вихревого устройства равна сопротивлению, оказываемому его движению. Гидравлическое сопротивление зависит от конструктивных особенностей вихревого устройства и гидродинамических режимов его работы. Величина гидравлического сопротивления позволяет определить расход энергии на перемешивание газожидкостного потока в вихревом устройстве и необходимую высоту гидрозатвора. Значительную экономию можно достичь за счет снижения капитальных затрат при уменьшении диаметра аппарата или при увеличении скорости газового потока в аппарате. Зависимость изменения гидравлического сопротивления вихревого устройства от скорости газа в щелях (патрубках входа газа) представлена на рис.1.35 [48].

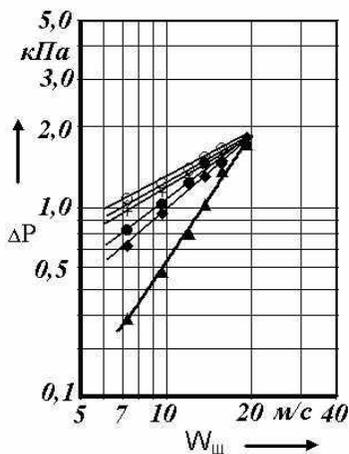


Рис.1.35. Зависимость гидравлического сопротивления от скорости газа в щелях завихрителя при следующих плотностях орошения ступени (L , $m^3/m^2 \cdot ч$): ◆ - 0,63; △ - 2,19; × - 2,98; * - 3,77; • - 4,7; + 7,25; ◇ - 10,42; ○ - 13,78; ▲ - $\Delta P_{сух}$

Гидравлическое сопротивление сухой ступени $\Delta P_{\text{сух}}$ пропорционально $W_{\text{ш}}^{1,5}$, что соответствует развитому турбулентному режиму движения газового потока. Гидравлическое сопротивление орошаемой ступени ($\Delta P_{\text{ор}}$) возрастает с увеличением плотности орошения ступени. Гидравлическое сопротивление орошаемой ступени находится в пределах $0,7 \div 2$ кПа.

При этом в вихревом устройстве наблюдается развитый турбулентный вихревой режим движения газожидкостного потока. На основе обработки экспериментальных данных получено уравнение для расчета гидравлического сопротивления орошаемой ступени:

$$\Delta P_{\text{ор}} = 0,167 + 0,04L + 0,052 W_{\text{ш}} + 0,167 L^2 - 0,002 W_{\text{ш}} L + 0,0011 W_{\text{ш}}^2, \text{ кПа} \quad (1.12)$$

На рис.1.36 представлен график зависимости фактора гидродинамического состояния (f) от массового отношения расходов жидкой и газовой фаз.

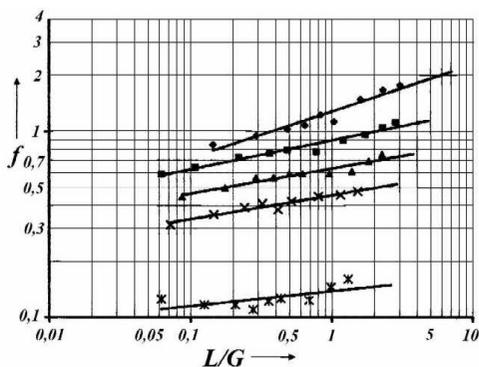


Рис.1.36. Зависимость фактора гидродинамического состояния от массового отношения расходов жидкой и газовой фаз при следующих скоростях газа в щелях ($W_{\text{ш}}$; м/с): \blacklozenge - 7,25; \blacksquare - 9,66; \blacktriangle - 12,08; \times - 14,49; $*$ - 16,91

В зоне денитрации L/G находится в пределах от 5 до 7. В широком диапазоне изменения L/G не наблюдается изменение режимов работы вихревой ступени. Вихревая ступень сохраняет устойчивую работу с развитым турбулентным гидродинамическим режимом. Фактор гидродинамического состояния рассчитывается по формуле Кафарова [49]

$$f = \frac{\Delta P_{\text{оп}} - \Delta P_{\text{сух}}}{\Delta P_{\text{сух}}}$$

Получены уравнения для расчета зависимости f от изменения L/G:

$$\text{для } W_{\text{ш}} = 9 \div 15 \text{ м/с} \quad f = 0,66 (L/G)^{0,14}, \quad (1.13)$$

$$\text{для } W_{\text{ш}} = 15 \div 20 \text{ м/с} \quad f = 0,14 (L/G)^{0,08}. \quad (1.14)$$

Зависимость фактора Кафарова от изменения нагрузок по газовой и жидкой фазам имеет вид:

$$f = 1,943 + 1,337L - 0,173 W_{\text{ш}} - 0,109 L^2 - 0,077 W_{\text{ш}} L + 0,004 W_{\text{ш}}^2, \quad (1.15)$$

Результаты исследования брызгоуноса из вихревой ступени представлены на рис.1.37 и 1.38.

Брызгоунос жидкости на ступенях зоны денитрации нежелателен, так как он приводит к продольному перемешиванию жидкости в колонне и снижению движущей силы процесса. Величину межтарельчатого относительного уноса жидкости (ε) (равную 0,1 кг жидкости на 1 кг жидкости подаваемой на ступень) принимают за верхнюю границу оптимального режима работы контактной ступени [50].

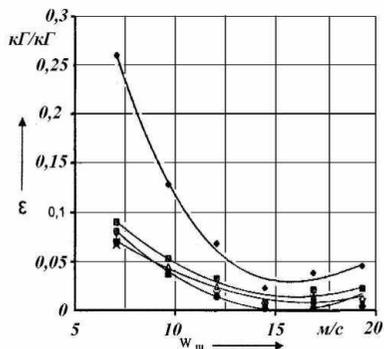


Рис.1.37. Зависимость относительного брызгоуноса жидкости со ступени от скорости газа в щелях при следующих плотностях орошения ступени ($L, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$): \blacklozenge - 0,63; \blacksquare - 1,33; \triangle - 2,19; \times - 2,98; \star - 3,77; $+$ - 7,25; \diamond - 10,42; \circ - 13,78

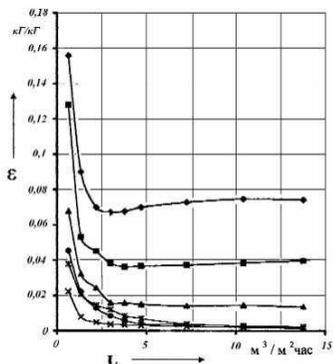


Рис.1.38. Зависимость относительного брызгоуноса жидкости от плотности орошения ступени при следующих скоростях газа в щелях ($W_{щ}, \text{м/с}$): \blacklozenge - 7,08; \blacksquare - 9,66; \triangle - 12,08; \times - 14,49; \star - 16,94; \bullet - 19,32

Как видно и рисунков, повышенный брызгоунос жидкости со ступени ($\epsilon > 0,1$) наблюдается при расходах жидкости $L < 0,2 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ и скорости газа $W_{щ} < 10 \text{ м/с}$. При этом вихревое устройство работает в неустойчивом, пульсирующем режиме, основная часть жидкости движется в виде газожидкостного потока в центре вихревого устройства и уносится газовым потоком на вышележащую ступень. С увеличением скорости газа в щелях наблюдается снижение относительного брызгоуноса со ступени. В диапазоне скоростей газа $W_{щ} = 12,0 \div 20,0 \text{ м/с}$ наблюдается минимум брызгоуноса ($\epsilon < 0,05$). При этих скоростях газа и различных расходах жидкости наблюдается устойчивое вихревое вращательное движение газожидкостного потока по стенке вихревого устройства и надежная сепарация фаз в межтарельчатом пространстве.

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение для расчета относительного брызгоуноса со ступени: (при $L=2 \div 4 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$)

$$\varepsilon \cdot 10^3 = 285 - 14 \cdot L - 30W_{\text{щ}} - 0,675 \cdot L^2 + 0,16W_{\text{щ}} \cdot L + 0,88W_{\text{щ}}^2, \text{ кг/кг}; \quad (1.16)$$

Распределение жидкости и газа в газожидкостном потоке характеризуется удерживающей способностью по дисперсной фазе ω , под которой понимается количество дисперсной фазы ($q, \text{ м}^3$) удержанной в данный момент в единице объема ($V, \text{ м}^3$) сплошной фазы.

Объемная концентрация жидкой фазы

$$\omega = \frac{q}{V_{\text{ВКУ}}}, \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3},$$

где: $V_{\text{ВКУ}}$ – объем вихревого контактного устройства.

Результаты исследования удерживающей способности вихревого двусоплового устройства представлены на рис.1.39 .

Удерживающая способность имеет большое значение для проведения процессов массопередачи, так как она определяет величину поверхности контакта фаз и время контакта. Как видно из рисунка 1.36 с увеличением скорости газа в щелях наблюдается снижение объемной концентрации жидкости в вихревом устройстве. Повышение плотности орошения ступени приводит к возрастанию объемной концентрации жидкой фазы. При скоростях газа в щелях вихревого устройства $W_{\text{щ}} = 10 \div 15 \text{ м/с}$ и плотностях орошения $L = 0,3 \div 14 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ достигается достаточно высокая объемная концентрация жидкой фазы в вихревом устройстве $\omega = 0,2 \div 0,3$. Этому же диапазону расходов соответствует низкий брызгоунос жидкости со ступени $\varepsilon < 0,05$ и невысокое гид-

равлическое сопротивление $\Delta P = 1 \div 1,5$ кПа. Проведенные экспериментальные исследования показали устойчивую работу вихревого устройства с двусопловым вводом газа в широком диапазоне нагрузок по фазам.

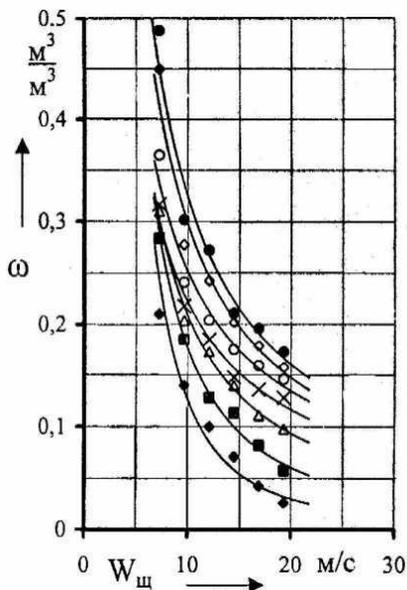


Рис.1.39. Зависимость объемной концентрации жидкости от скорости газа в щелях при следующих плотностях орошения ступени ($L, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$):
 ◆ - 0,63; ■ - 1,33; △ - 2,19; × - 2,98; ○ - 4,7; ◇ - 10,42; • - 13,78

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение для расчета объемной концентрации жидкой фазы:

$$\omega \cdot 10^3 = 585 - 35,34 \cdot L - 62,5 \cdot W_{ш} + 1,16 \cdot L^2 - 0,6W_{ш} \cdot L + 1,82W_{ш}^2, \text{ м}^3/\text{м}^3 \quad (1.17)$$

1.3.2. Исследование гидродинамических и массообменных характеристик второй и последующих по ходу газа вихревых контактных ступеней (ВКС) колонны денитрации отработанных кислот

Схема исследуемой ВКС представлена рис.1.40. Исследуемая ступень состоит из рабочей царги 5, тарелки 1, на которой установлены завихритель газового потока 2 и контактный патрубок 3.

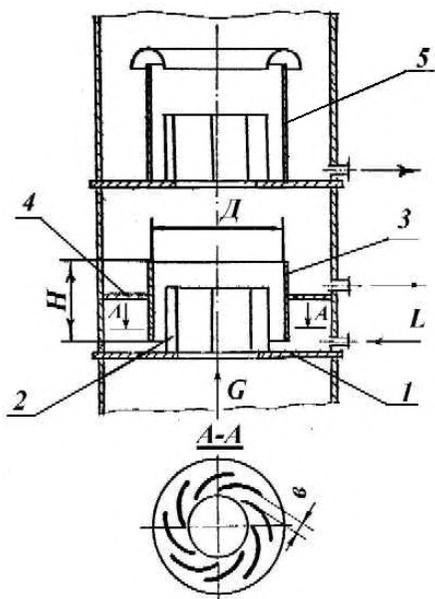


Рис.1.40. Вихревая контактная ступень:
1 – тарелка; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубок; 4 – перегородка;
5 – брызгоуловительная ступень

Между контактным патрубком 3 и рабочей царгой 5 установлена перегородка 4, разделяющая рабочую царгу на нижнюю и верхнюю зоны. Над исследуемой рабочей ступенью расположена брызгоуловительная ступень. Подача жидкости на ступень осуществляется через патрубок в нижней зоне рабочей царги, а выход жидкости со ступени – через верхний патрубок.

Исследование гидродинамических характеристик ВКС проводилось в широком диапазоне изменения массовых отношений расходов фаз [51]:

$$L/G = 1,5 \div 25 \text{ кг/кг}$$

На рис.1.41 представлен график зависимости гидравлического сопротивления вихревой ступени от скорости газа в контактной патрубке в широком диапазоне изменения массовых отношений расходов фаз. Анализ полученных зависимостей показывает, что с увеличением расходов газовой и жидкой фаз гидравлическое сопротивление ступени возрастает, и большее количество энергии газового потока затрачивается на турбулизацию жидкости. Сопротивление сухой тарелки пропорционально примерно квадрату скорости газа в контактной обечайке $\Delta P_{\text{сух}} \sim W_{\text{кп}}^2$, что соответствует автомодельному режиму однофазного потока. Для орошаемой ступени характерно существование двух режимов работы: при $W_{\text{кп}} < 10$ м/с гидравлическое сопротивление пропорционально $\Delta P_{\text{ор}} \sim W_{\text{кп}}^{0,75}$, что соответствует переходному режиму работы, а при скорости газа $W_{\text{кп}} > 10$ м/с - $\Delta P_{\text{ор}} \sim W_{\text{кп}}^{1,37}$, что характерно турбулентному режиму.

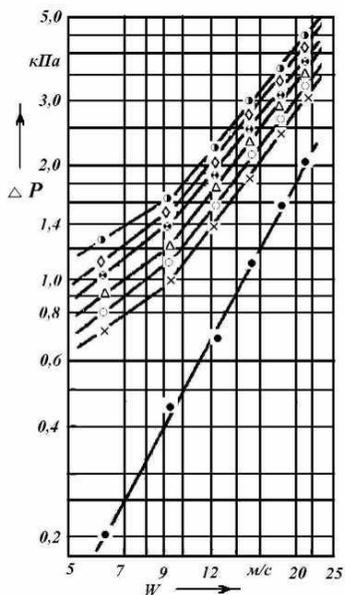


Рис.1.41. Зависимость гидравлического сопротивления ВКУ (ΔP) от скорости газового потока в контактной патрубке ($W_{\text{кп}}$) при плотности орошения L ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$): • - $\Delta P_{\text{сух}}$; × - 30,0; ○ - 45,0; Δ - 69,0; ⊙ - 90,0; ◇ - 117,0; ⊚ - 143,0

На рис.1.42 и 1.43 представлены зависимости чисел Эйлера от изменения чисел Рейнольдса и Фруда. В результате обработки экспериментальных данных получены формулы, позволяющие рассчитать гидравлическое сопротивление для двух критических режимов работы орошаемой ступени в виде [51,52]:

при $Re_{\Gamma} < 100000$ $Eu_{\Gamma-ж} = 154,8 Re_{\Gamma}^{-0,65} Fr^{-0,3},$ (1.18)

при $Re_{\Gamma} > 100000$ $Eu_{\Gamma-ж} = 4,1 Re_{\Gamma}^{-0,35} Fr^{-0,18}.$ (1.19)

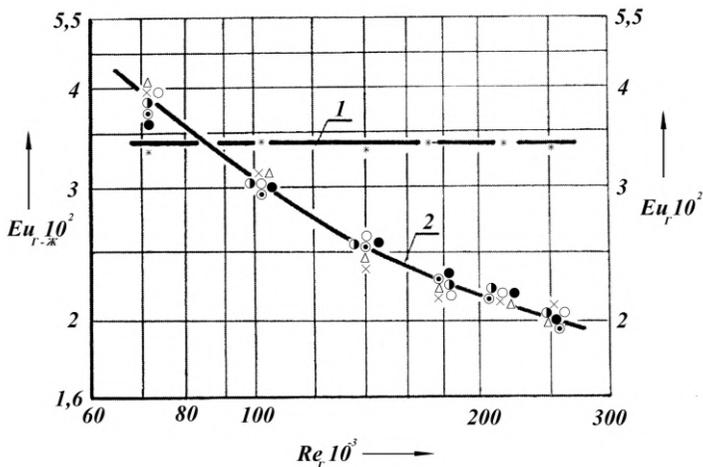


Рис.1.42. Зависимость величины числа Эйлера от изменения величины числа Рейнольдса: 1 - без орошения; 2 - с орошением

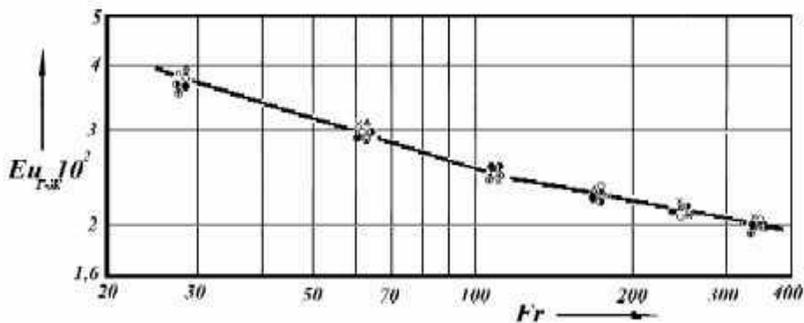


Рис.1.43. Зависимость изменения величины числа Эйлера от изменения величины числа Фруда

Величины критериев рассчитывали по формулам

$$Eu_{\Gamma} = \frac{\Delta P_{\text{сух}}}{\rho_{\Gamma} W^2}, Re_{\Gamma} = \frac{Wd}{\nu}, Fr = \frac{W_{\text{ж}}^2}{g\delta}, Eu_{\Gamma-\text{ж}} = \frac{\Delta P_{\text{ор}}}{\rho_{\Gamma-\text{ж}} W_{\Gamma-\text{ж}}^2}$$

где: Eu_{Γ} , $Eu_{\Gamma-\text{ж}}$ - числа Эйлера для газа и газожидкостной смеси; $\Delta P_{\text{сух}}$, $\Delta P_{\text{ор}}$ - гидравлические сопротивления сухого и орошаемого ВКУ, Па; W - скорость газа в контактном патрубке, м/с; $\rho_{\text{г}}$, $\rho_{\text{г-ж}}$ - плотности газа и газожидкостной смеси, Re_{Γ} - число Рейнольдса для газа; d - внутренний диаметр контактного патрубка, м; ν - кинематическая вязкость воздуха, м²/с; Fr - число Фруда для газожидкостной смеси; $W_{\Gamma-\text{ж}}$ - скорость газожидкостной смеси в контактном патрубке, м/с.

Плотность газожидкостной смеси $\rho_{\Gamma-\text{ж}}$ рассчитывали по формуле

$$\rho_{\Gamma-\text{ж}} = \frac{q}{V_{\text{кп}}}$$

где: q - количество удерживаемой жидкости, $V_{\text{кп}}$ - объем газожидкостной смеси (объем контактного патрубка), м³.

Скорость газожидкостной смеси в контактном патрубке равна

$$W_{\Gamma-\text{ж}} = \frac{L}{\pi\delta D - \delta}, \text{ м/с,}$$

где: L - объемная скорость жидкости, м³/с; δ - толщина пленки жидкости в контактном патрубке.

Из рис.1.42 видно, что изменение числа Eu , рассчитанного для неорошаемого ВКУ, от Re_{Γ} выражается прямой линией, параллельной оси абсцисс, что отвечает автомодельному режиму однофазного потока. С ростом Re_{Γ} увеличивается разность $Eu_{\Gamma-\text{ж}} - Eu_{\Gamma}$, что соответствует возрастанию газожидкостного объема в

ВКУ, созданию сильно развитой поверхности контакта фаз, а это приводит к интенсификации процессов тепломассопередачи.

Количественный учет межфазной турбулентности двухфазного потока производится при помощи безразмерного фактора гидродинамического состояния двухфазной системы f . Влияние изменения соотношения массовых расходов фаз в пределах $L/G = 1,5 - 25$ кг/кг на величину фактора Кафарова для вихревой ступени показано на рис.1.44

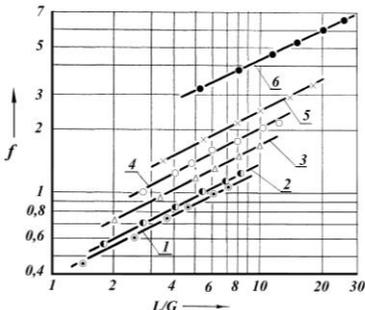


Рис.1.44. Зависимость фактора гидродинамического состояния (f) от отношения массовых расходов жидкой и газовой фаз при различных скоростях газового потока в контактном патрубке ($W_{кп}$, м/с):
 1 - 22,02; 2 - 18,87; 3 - 15,73; 4 - 12,58;
 5 - 9,44; 6 - 6,28

В результате обработки экспериментальных данных, представленных на рис.1.30 получено уравнение:

$$f = \frac{\Delta P_{cp} - \Delta P_{сyx}}{\Delta P_{сyx}} = 0,47 \frac{L}{G}^{0,53} \quad (1.20)$$

Результаты исследования брызгоуноса с вихревой контактной ступени в широком диапазоне изменения L/G представлены на рис.1.45. На рис.1.46 представлены графики зависимости брызгоуноса, отнесенного к расходу подаваемого газа (ϵ_G), от скорости газа в контактном патрубке ($W_{кп}$, м/с). С увеличением скорости газа в контактном патрубке сначала наблюдается возрастание брызгоуноса, а затем при $W_{кп} > 13$ м/с - снижение.

Увеличение расхода жидкости приводит к росту брызгоуноса. При $L > 90$ м³/м²·ч и $W_{кп} = 5 \div 7$ м/с наблюдается максимум брызгоуноса. Это связано с тем, что с увеличением расхода жидкости толщина пленки жидкости в контактном патрубке становится больше ширины сепарирующего зазора и поэтому часть жидкости

проскакивает под кромкой сепаратора и уносится газовым потоком.

Изменение относительного уноса жидкости от расходов фаз при $W_{кп} = 12 \div 25$ м/с выражается уравнением:

$$\epsilon_G = 0,37 \cdot W_{кп}^{-0,41} \cdot L^{0,11} \quad (1.21)$$

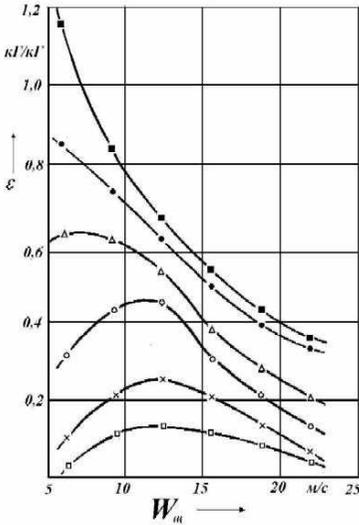


Рис.1.45. Зависимость уноса жидкости (ϵ) от скорости газового потока в контактной обечайке ($W_{кп}$) при плотности орошения L , ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$):
 • - 30,0; × - 45,0; ○ - 69,0; Δ - 90,0;
 ⊙ - 117,0; ⊚ - 143,0

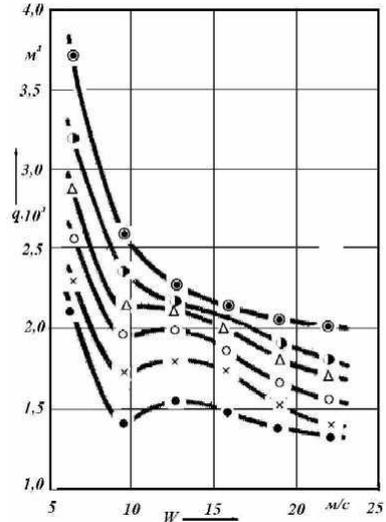


Рис.1.46. Зависимость удерживающей способности от скорости газа в контактном патрубке при различных расходах жидкости ($L \cdot 10^{-3}$, м/с): • - 0,7; × - 1; ○ - 1,6; Δ - 2,1; ⊙ - 2,8; ⊚ - 3,4

В широком диапазоне изменения нагрузок по фазам относительный брызгоунос жидкости со ступени находится в пределах допустимых значений 10%.

Исследование удерживающей способности вихревой контактной ступени проводили методом одновременной, синхронной отсечки газовой и жидкой фаз. На рис. 1.46 представлена зависимость (q) вихревой ступени от скорости газа в контактном патрубке ($W_{\text{кп}}$). Высокая удерживающая способность ступени наблюдается при низких скоростях $W_{\text{кп}} = 5 \div 7$ м/с. При этих скоростях вихревая ступень находится в переходном режиме работы. В этом режиме наблюдается низкая турбулизация газожидкостного потока и увеличивается накопление жидкости в вихревой ступени.

С увеличением скорости газа в контактном патрубке свыше 10 м/с наблюдается постепенное снижение удерживающей способности. При этих режимах работы вихревая ступень обладает достаточно высокой удерживающей способностью и высокой степенью турбулизации газожидкостного потока. Увеличение расхода жидкости приводит к возрастанию удерживающей способности. С увеличением скорости газа в контактном патрубке повышается турбулизация газовой и жидкой фаз, степень обновления поверхности контакта фаз и транспорт жидкости из зоны контакта фаз.

Зависимость удерживающей способности от расходов газовой и жидкой фаз выражается уравнением:

$$q = 0,25 W^{-0,4} \cdot L^{0,25} \quad (1.22)$$

Массоотдача, лимитируемая сопротивлением газовой фазы, исследовалась методом абсорбции аммиака водой. Опытные данные по изучению массоотдачи в газовой фазе обобщены уравнением [52]:

$$\beta_r = 1,19 W^{1,2} \cdot L/G^{0,3} \quad (1.23)$$

Массоотдача, лимитируемая сопротивлением жидкой фазы, исследовалась методом абсорбции диоксида углерода водой. Экспериментальные данные по массоотдаче в жидкой фазе обобщены уравнением [53]:

$$\beta_{\text{ж}} = 4,77 \cdot W^{0,9} \cdot L/G^{0,74} \quad (1.24)$$

Проведенные исследования показали, что разработанные конструкции вихревых контактных ступеней обладают широким диапазоном устойчивой работы и большой пропускной способностью по газу и жидкости. Благодаря высокой степени турбулизации фаз и развития большой межфазной поверхности за счет постоянного обновления поверхности контакта фаз достигается значительная интенсификация массопередачи и высокая эффективность вихревой ступени.

1.4. Разработка вихревой ферросилидовой колонны денитрации отработанных кислот и результаты опытно-промышленных испытаний

Вихревая ферросилидовая колонна денитрации представлена на рис.1.47. Колонна состоит из днища 1, крышки 2, 12-ти рабочих вихревых ступеней и одной брызгоуловительной ступени 3. Зона отдувки окислов азота из продукционной 98% азотной кислоты вынесена из колонны и изготовлена в виде отдельного аппарата. Первая по ходу парогазового потока ступень колонны денитрации выполнена в виде вихревого устройства 4 с тангенциальным двусопловым вводом газа и установлена в днище.

Вторая и последующие вихревые ступени состоят из царг 5, выполненных с внутренней поперечной перегородкой. Перегородка 6 делит царгу на нижнюю и верхнюю зоны. На отбортовку нижней зоны установлена тарелка 7, на которой расположен завихритель 8.

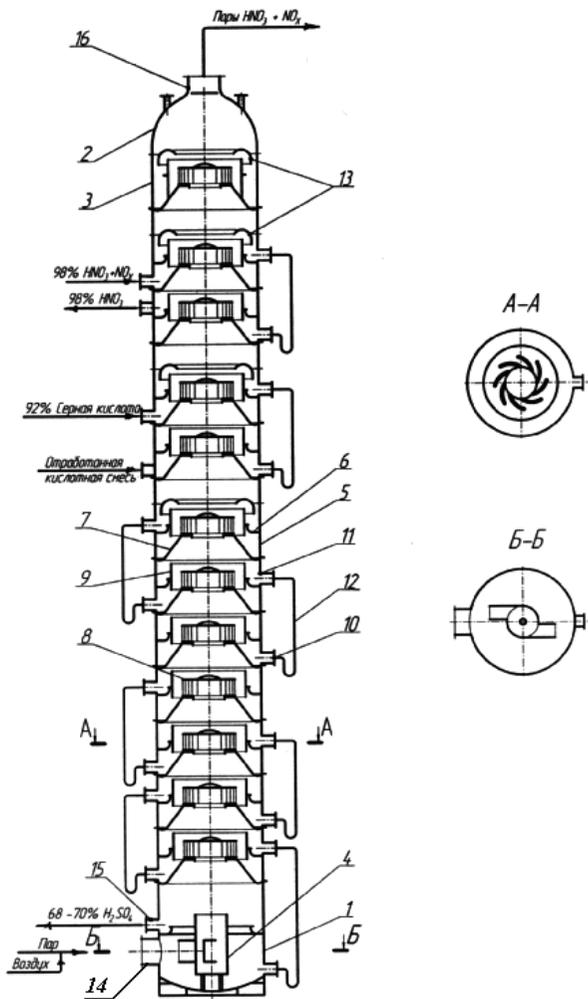


Рис.1.47. Вихревая колонна денитрации отработанных кислот: 1 – днище; 2 – крышка; 3 – брызгоуловительная ступень; 4 – вихревое устройство; 5 – царг; 6 – перегородка; 7 – тарелка; 8 – завихритель; 9 – контактный патрубок; 10 – штуцер входа жидкости; 11 – штуцер выхода жидкости; 12 – линия перетока жидкости; 13 – каплеотбойник; 14 - патрубок входа пара; 15 – патрубок выхода жидкости; 16 – патрубок выхода газа

На отбортовку верхней царги установлен контактный патрубок 9, Вход жидкости на ступень осуществляется через штуцер 10 в нижней зоне, а выход со ступени - через штуцер 11 в верхней зоне. Переток жидкости между ступенями осуществляется по переточным трубам 12, установленным снаружи колонны. На контактных патрубках последней по ходу рабочей и брызгоуловительной ступеней установлены тороидальные сепараторы 13.

Крышка колонны имеет два штуцера для замера температуры и разрежения в верхней части колонны. Вход пара и горячего воздуха в колонну осуществляется через патрубки 14 в днище колонны. Выход слабой денитрированной 68÷70% серной кислоты осуществляется через патрубок 15. Пары азотной кислоты и оксиды азота из колонны через патрубок 16 поступают на конденсацию в конденсатор-холодильник с фторопластовыми охлаждающими элементами. Крепкая 98% HNO_3 , содержащая сконденсированные оксиды азота, из холодильника направляется в зону отгонки колонны денитрации. В этой зоне происходит отгонка оксидов азота из азотной кислоты. Азотная кислота из зоны отгонки поступает в холодильник. На рис.1.48 представлена фотография вихревой контактной ступени. Вихревая колонна испытывалась в режиме глубокой денитрации отработанной 70% серной кислоты. В соответствии с регламентом технологического процесса регенерации отработанных кислот, в слабой серной кислоте после колонны денитрации остатков азотной кислоты и окислов азота должно быть не более 0,03% масс. Однако на практике из-за



Рис.1.48. Вихревая контактная ступень

нарушений технологического режима работы колонны денитрации (снижение давления пара, разбалансированность расходов

поступающих кислот, в режимах пуска и останова колонны) происходит увеличение их содержания до 0,15% масс, а в залповых случаях – до 1% и более. При этом вся азотная кислота безвозвратно теряется, испаряясь в концентраторе серной кислоты. На многих заводах концентрацию азотной кислоты и оксидов азота после электрофильтров даже не измеряют, хотя потери азотной кислоты при этом соизмеримы, а порой и превышают потери серной кислоты. Концентрация оксидов азота и азотной кислоты после концентратора, серной кислоты по материальному балансу составляет $0,5 \text{ г/м}^3$, что является недопустимым. Для ликвидации газового выброса азотной кислоты и оксидов азота необходимо, чтобы азотная кислота и растворенные оксиды азота были извлечены или восстановлены до нейтральных компонентов еще до концентратора серной кислоты применением водных растворов восстановителей азотной кислоты или отдувкой горячим воздухом.

Большая научно-исследовательская работа по разработке и исследованию восстановителей проведена сотрудниками Нижегородского политехнического института [18 - 22]. Однако применение денитрирующих агентов связано с протеканием химических реакций взаимодействия их с остатками азотной кислоты и оксидов азота и требует для обеспечения необходимого времени реакции дополнительного оборудования. Одновременно происходит охлаждение серной кислоты, что приводит к дополнительным затратам природного газа при концентрировании.

Наиболее практичным решением является совмещение процесса глубокой денитрации с концентрированием серной кислоты до 80% масс, так как при концентрации серной кислоты в жидкой фазе до 80% в газовой фазе присутствуют только пары воды, а содержание паров серной кислоты незначительное [54]. Газовая фаза после глубокой денитрации будет содержать пары азотной кислоты, оксиды азота и пары воды.

Для выбора способа восстановления необходимо экономически обосновать, до какой концентрации выгодно применять методы восстановления и после, какой концентрации более целесообразно предварительно провести глубокую денитрацию. Кривые на рис.1.49 иллюстрируют сравнение себестоимости метода глубокой денитрации и метода восстановления растворенных оксидов азота и азотной кислоты в отработанной серной кислоте с учетом всей совокупности смежных технологических процессов. Из рисунка следует, что при низкой концентрации азотной кислоты и оксидов азота в отработанной серной кислоте метод восстановления экономически выгоднее. Однако, при высокой остаточной концентрации азотной кислоты и оксидов азота, наоборот, целесообразнее использовать процесс глубокой денитрации горячим воздухом. Глубокую денитрацию можно проводить в отдельном аппарате продувкой кислоты горячим воздухом. Конструкция вихревой колонны глубокой денитрации отработанной серной кислоты идентична конструкции колонны денитрации и представлена на рис.1.50. Колонна состоит из четырех рабочих ступеней, днища, крышки. Первая по ходу газа ступень выполнена в виде вихревого устройства с тангенциальным вводом газа. Вторая и последующие ступени состоят из

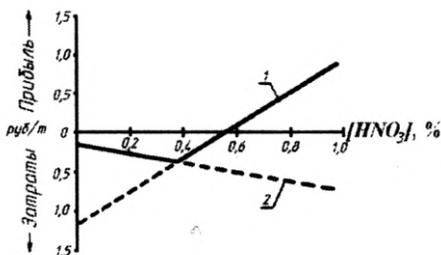


Рис.1.49. Зависимость ориентировочных изменений себестоимости денитрации отработанных кислот при дополнительной очистке отработанной кислоты после колонны: 1 - глубокая денитрация отдувкой воздухом с последующей абсорбцией газов и селективным восстановлением оксидов азота; 2 -восстановительная денитрация

двух царг, на которых установлены вихревые контактные устройства, состоящие из завихрителей и контактных патрубков. На контактных патрубках последней по ходу газа рабочей ступени установлен тороидальный сепаратор.

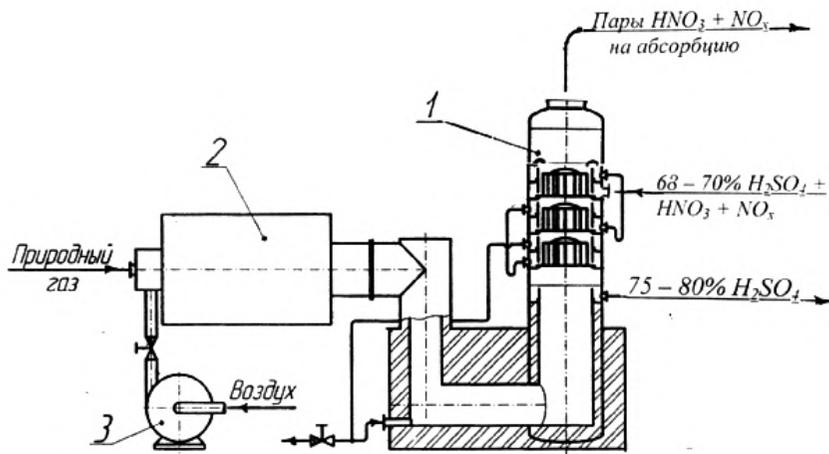


Рис.1.50. Вихревая колонна глубокой денитрации:
1 - колонна глубокой денитрации, 2 – топка нагрева газов,
3 – воздуходувка

Вход серной кислоты осуществляется на нижнюю царгу четвертой ступени, а выход - через штуцер из первой ступени. Отгонка остатков азотной кислоты и оксидов азота из слабой 70% серной кислоты осуществляется горячими топочными газами, подаваемыми из топки нагрева газов. Слабая серная кислота подавалась в колонну глубокой денитрации по байпасной линии на четвертую по ходу газа ступень. На ступенях колонны в вихревом высокотурбулизированном режиме взаимодействия горячих топочных газов с серной кислотой происходила отгонка азотной кислоты и оксидов азота в газовую фазу. Отходящие газы из крышки колонны направлялись в существующую систему

абсорбции паров азотной кислоты и оксидов азота. Денитрированная серная кислота из колонны поступала в барботажный концентратор на концентрирование.

Температура топочных газов на входе в колонну изменялась от 300 до 970°C, а давление газового потока на входе в колонну составляло 6,0 ÷ 9,0 кПа. Расход воздуха, подаваемого в колонну 2000 ÷ 4000 м³/час. Концентрация серной кислоты на входе в колонну: 70 ÷ 75% масс. Содержание азотной кислоты и оксидов азота в ней составляло 0,1 ÷ 0,8% масс. Концентрация серной кислоты на выходе из колонны: 76 ÷ 90 % масс. Содержание азотной кислоты и оксидов азота в ней составляло 0 ÷ 0,03% масс [55]. На рис.1.51 представлена зависимость степени отгонки нитросоединений от их содержания в слабой серной кислоте, поступающей в колонну.

При отгонке горячим воздухом достигается высокая степень денитрации - до 100%. Одновременно происходит концентрирование слабой серной кислоты до 80% и более. Аппарат обеспечил пропускную способность по слабой серной кислоте до 600 т/сут. При этом достигнуто практически полное извлечение остатков азотной кислоты и оксидов азота [56].

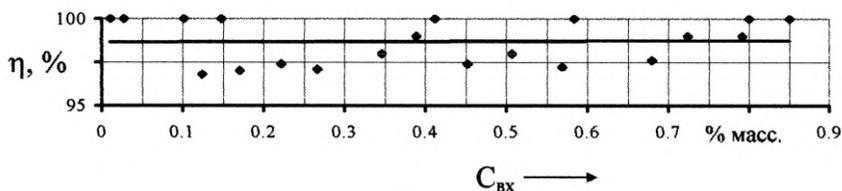


Рис.1.51. Зависимость степени глубокой денитрации серной кислоты от содержания азотной кислоты и оксидов азота в H₂SO₄ на входе в колонну

Опытно-промышленные испытания вихревой колонны глубокой денитрации показали, что она обеспечивает надежную глубокую денитрацию отработанной серной кислоты. В действующих

производства его применение целесообразно в тех случаях, когда на производстве не удается ликвидировать попадание остатков азотной кислоты в концентратор серной кислоты.

1.5. Разработка вихревой фторопластовой колонны денитрации отработанных кислот

При эксплуатации оборудования регенерации отработанных кислот остро стоит проблемы защиты аппаратов от коррозионного воздействия отработанной смеси кислот при различных значениях их концентраций и рабочих температурах до $+160^{\circ}\text{C}$. Проблема эта связана с различными факторами: обеспечением надежности колонн денитрации, холодильников – конденсаторов, холодильников азотной кислоты, насосов, трубопроводов для перекачки кислот, снижением затрат за счет увеличения срока службы технологических аппаратов, уменьшением времени простоя оборудования, ремонтпригодностью оборудования, сокращением времени пуска и останова аппаратов и т.д. В этой связи использование новых материалов для коррозионной защиты оборудования является важной и актуальной задачей.

Наиболее приемлемыми материалами, устойчивыми в отработанной кислотной смеси при высоких температурах являются фторполимеры. Фторполимеры отличаются высокой устойчивостью к химически агрессивным средам, к растрескиванию при напряжении, рабочим температурам до $+250^{\circ}\text{C}$, высокой степенью чистоты. При этом их внешняя поверхность отличается гладкостью и отличными антиадгезионными свойствами, вследствие чего легко очищается. Особенно широкое применение для антикоррозионной защиты нашли представители фторполимеров - фторопласт-4 и фторопласт-4М (модифицированный политетрафторэтилен) [24, 57].

При рабочей температуре в аппарате свыше 150°C обычно применяется технология защиты корпуса аппарата листовыми материалами из фторопласта-4 и фторопласта-4М. При этом ме-

таллический корпус аппарата разбивается на части - царги, максимальная высота которых с учетом высоты фланцев должна быть не более 1300 мм, минимальная - 200 мм. Максимальный диаметр корпуса аппарата составляет 2600 мм. Крышки и днища у аппаратов выполняются плоскими. Футеровка аппаратов листами из фторопласта выполняется в виде свободных сварных вкладышей, помещаемых внутрь царги с дальнейшим загибанием эластичного фторопласта при помощи специальной технологии и приданием формы в виде отбортовок на металлические фланцы царг и штуцеров. Отбортовки служат после монтажа материалом уплотнения [58]. Конструкция разработанной вихревой фторопластовой колонны денитрации представлена на рис. 1.52.

Колонна включает в себя: металлическое основание 1, на котором установлено днище 2, царги 3, рабочие тарелки 4, установленные между царгами и крышку 5. Общая высота колонны 8842 мм, внутренний диаметр 1000 мм. Днище колонны, царги и крышка изготовлены из углеродистой стали и футерованы изнутри фторопластовым листовым материалом марки Ф - 4. Каждая царга выполнена с фланцами на торцевых поверхностях. Между царгами установлены рабочие тарелки 4 с четырьмя вихревыми контактными устройствами 6 и переточными трубами 7, изготовленными из фторопласта. Каждое вихревое устройство состоит из газового патрубка 8, завихрителя 9 и контактного патрубка 10. Контактный патрубок выполнен цилиндрической формы и закреплен на тарелке болтовым соединением.

В нижней части контактного патрубка имеются щели 11 для входа жидкости в зону контакта газовой и жидкой фаз. Для уплотнения фланцевых соединений колонны используется лента графлекс.

Вихревая колонна денитрации отработанных кислот работает в режиме противотока между газом и жидкостью. Исходная отработанная кислотная смесь подается на девятую царгу, крепкая 92% серная кислота – на седьмую царгу колонны.

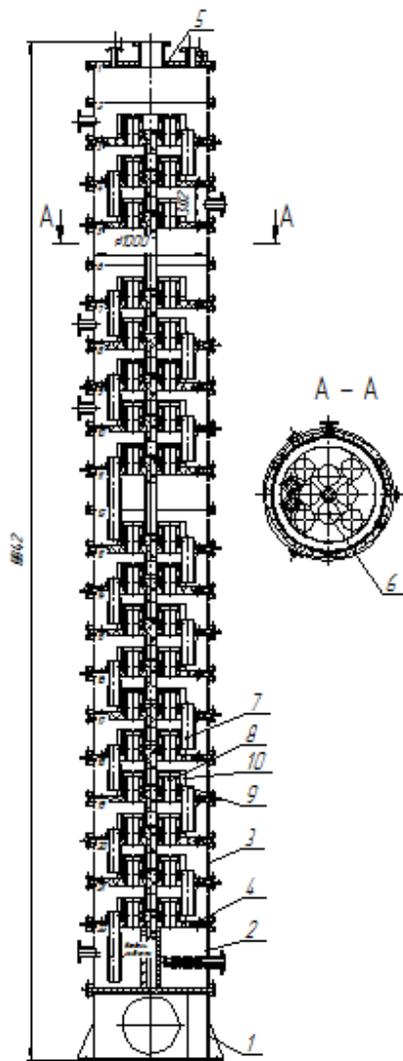


Рис. 1.52. Вихревая фторопластовая колонна денитрации отработанных кислот: 1 – основание; 2 – днище; 3 – царга; 4- рабочие тарелки; 5 - крышка; 6 – вихревое контактное устройство; 7 – перегородочная труба; 8 - газовый патрубок; 9 – завихритель; 10 – контактный патрубок

В процессе денитрации в колонне осуществляется испарение легкокипящего компонента кислотной смеси – азотной кислоты. Отработанная кислотная смесь на тарелках колонны нагревается водяным паром, подаваемым в днище колонны. Водяной пар из днища колонны поднимается вверх, нагревает на рабочих тарелках кислотную смесь и испаряет из нее азотную кислоту. Вращающийся газожидкостный поток поднимается по контактному патрубку, и далее происходит сепарация жидкости из газового потока в поле центробежных сил. Газовый поток поднимается вверх и поступает на вышележащую тарелку, а жидкость стекает на тарелку и выводится со ступени через переливные патрубки на нижележащую ступень. Вихревое устройство может работать в широком диапазоне изменения нагрузок по газовой и жидкой фазам. При малом расходе газового потока вихревое устройство работает в режиме барботажа, а при большом – в вихревом режиме. Газовый поток, содержащий пары азотной кислоты и оксиды азота, проходит зону отдувки оксидов азота и через патрубок крышки колонны поступает в холодильник – конденсатор.

Отработанная кислотная смесь перетекает со ступени на ступень вниз по колонне и в виде 67 ÷ 69%-ной серной кислоты с содержанием оксидов азота не более 0,03% масс. выходит через патрубок 12 из днища колонны и далее поступает на стадию концентрирования.

1.6. Холодильник – конденсатор 98% азотной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами

Холодильник - конденсатор служит для конденсации паров азотной кислоты и охлаждения нитрозных газов, выходящих из денитрационной колонны. В настоящее время на многих заводах отрасли используются конденсаторы – холодильники с фторопластовыми охлаждающими элементами. Конструкция конденсатора – холодильника представлена на рис. 1.53.

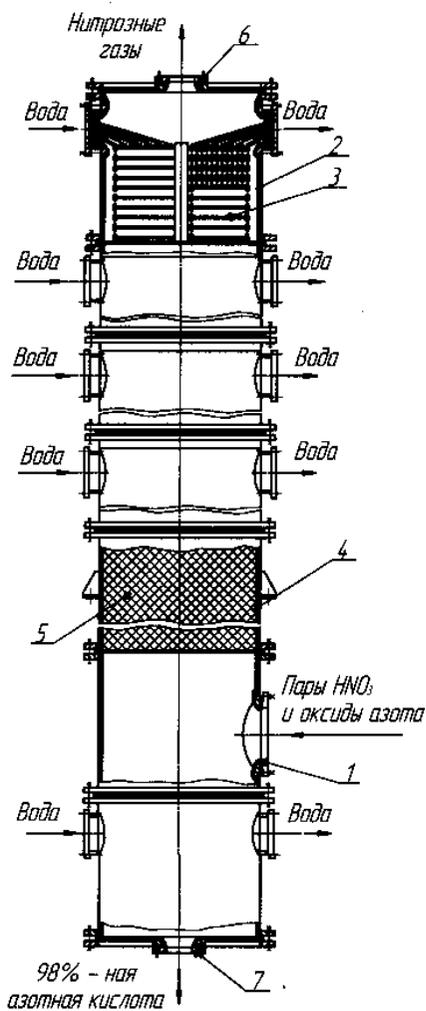


Рис. 1.53. Холодильник – конденсатор азотной кислоты: 1 – патрубок входа газов; 2 – царга; 3 – фторопластовый теплообменный элемент; 4 – царга с насадкой; 5 – насадка; 6 – патрубок выхода нитрозных газов; 7 – патрубок выхода 98% азотной кислоты

Конденсация паров азотной кислоты и охлаждение нитрозных газов в холодильнике–конденсаторе осуществляется при прохождении нитрозных газов через фторопластовые трубчатые теплообменные элементы. Трубчатый элемент представляет собой пучок тонкостенных гибких фторопластовых трубок, концы которых закреплены методом сварки в трубных решетках. Поверхность теплообмена трубчатого элемента - 12 м².

Внутренний диаметр фторопластовых трубок составляет 3 мм, толщина стенки трубок 0,4 мм. Схема фторопластового трубчатого элемента представлена на рис. 1.54 [59].

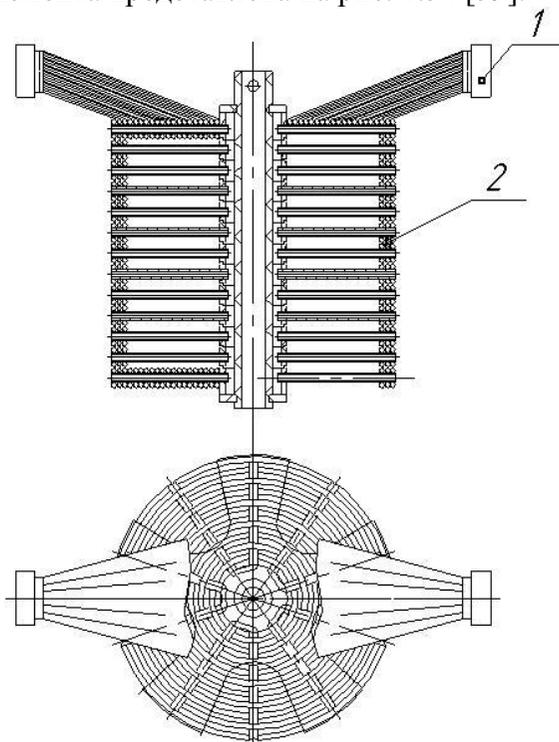


Рис. 1.54. Фторопластовый теплообменный элемент: 1 – трубная решетка; 2 – фторопластовая трубка

На рис. 1.55 представлена фотография трубчатого фторопластового элемента

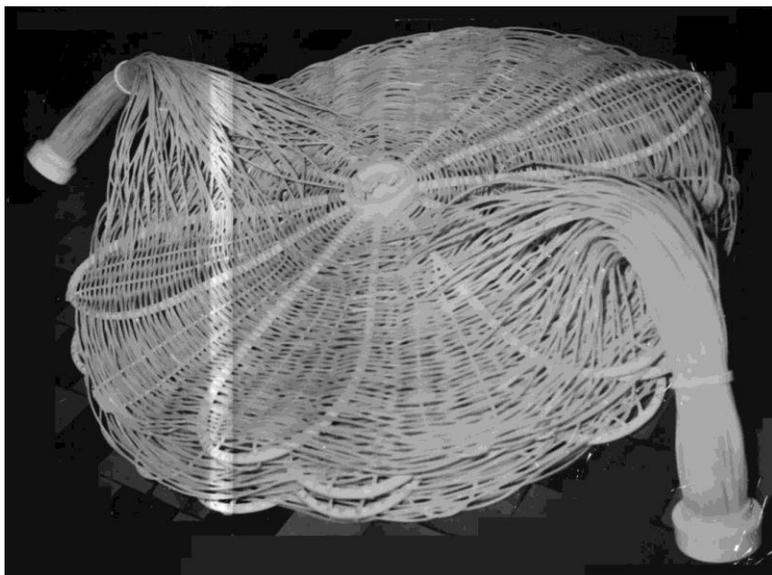


Рис. 1.55. Фотография фторопластового теплообменного элемента

Антиадгезионные свойства фторопласта-4 исключают зарастание рабочих поверхностей теплообменника, что позволяет вести процесс теплообмена с постоянным коэффициентом теплопередачи.

Холодильник-конденсатор азотной кислоты представляет собой колонну, состоящую из отдельных царг, изготовленных из стали (Ст. 3). Царги изготовлены со штуцерами для ввода и вывода из них воды, нитрозных газов и кислоты. Царги изнутри футерованы листовым фторопластом марки Ф-4. Колонна состоит из семи царг. Высота одной царги составляет 0,5 м (кроме царги с насадками, имеющей высоту 1,0 м), внутренний диаметр - 0,6 м. Высота колонны – 4,30 м.

В верхних четырех царгах и в нижней царге, на перфорированных тарелках из фторопласта, размещаются теплообменники. В теплообменники через трубные решетки подается вода. Пятая царга заполнена насадкой (кольцами Рашига) и служит для отдувки растворённых оксидов азота из концентрированной азотной кислоты.

Холодильник-конденсатор отличается небольшими габаритами, относительно малым весом и высокой надежностью в эксплуатации.

Работа холодильника-конденсатора осуществляется следующим образом. Пары азотной кислоты при температуре 80-86°C из колонны денитрации через патрубок входа газов 1 поступают в царгу 2 и начинают подниматься по колонне. Пары азотной кислоты поднимаясь по колонне, входят в соприкосновение с пучками фторопластовых трубок теплообменных элементов 3, по которым подается охлаждающая вода и постепенно конденсируются. Сконденсированная азотная кислота, содержащая растворенные оксиды азота стекает вниз по колонне и, достигая царги 4, заполненной насадкой в виде колец Рашига распределяется по ней. При этом стекающая по насадке азотная кислота контактирует с поступающими снизу нитрозными газами. Это приводит к отгонке растворенных оксидов азота из крепкой азотной кислоты. Азотная кислота, освобожденная от оксидов азота, стекает в зону охлаждения, где происходит предварительное охлаждение. Окончательное охлаждение до 30-32⁰С обеспечивается в холодильнике, представленном на рис. 1.56. Холодильник представляет собой прямоугольный аппарат, разделенный внутренними перегородками на четыре секции. В каждой секции холодильника установлен фторопластовый охлаждающий элемент. На рис. 1.57 представлена фотография фторопластового охлаждающего элемента холодильника.

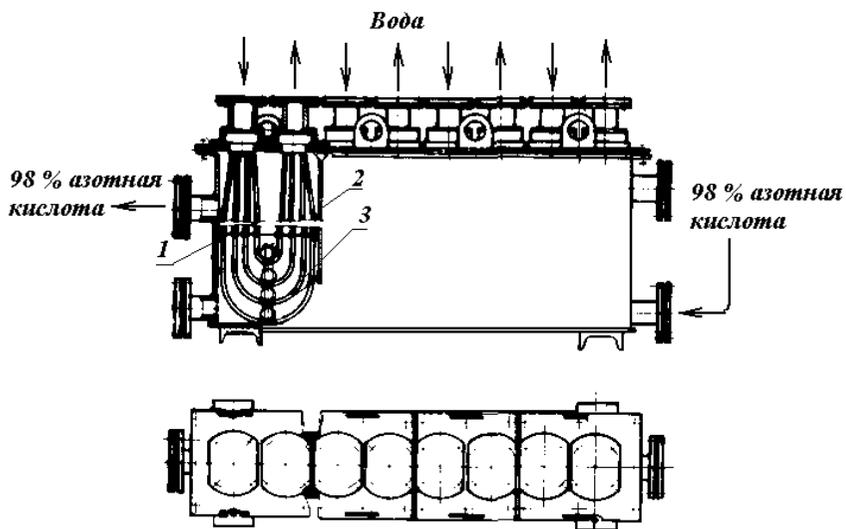


Рис. 1.56. Холодильник 98 % азотной кислоты:
 1 – корпус; 2 – перегородка; 3 – фторопластовый охлаждающий элемент

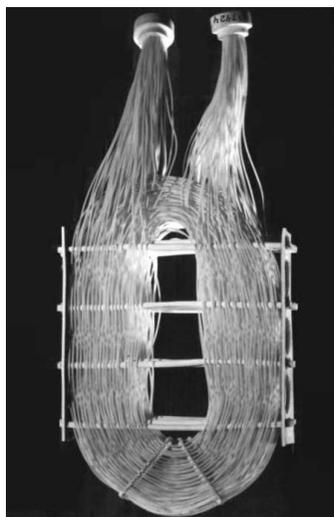


Рис. 1.57. Фотография фторопластового теплообменного элемента

2. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СМЕСИ ПАРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДОВ АЗОТА

2.1. Определение путей интенсификации абсорбции нитрозных газов стадии денитрации отработанных кислот

В колонне денитрации отработанных кислот одновременно с испарением азотной кислоты происходит выделение в газовую фазу оксидов азота в виде NO и NO₂, образующихся в процессах разложения нитрозилсерной, азотной кислот и нитросоединений. Нитрозные газы после колонны денитрации охлаждаются в холодильнике-конденсаторе с образованием продукционной 98% - ной азотной кислоты. Из конденсатора оксиды азота и не сконденсировавшиеся пары азотной кислоты при температуре 30 ÷ 45°С поступают в абсорбционную систему. Общее количество и состав нитрозных газов, образующихся при переработке 20 т/сут отработанных кислотных смесей среднего состава и поступающих на поглощение, представлен в таблице 2.1 [60].

В нашей стране на содержание оксидов азота в воздухе установлены весьма жесткие нормативы: для рабочих зон ПДК оксидов азота в пересчете на NO₂ составляет 5 мг/м³, для приземного слоя атмосферы - 0,085 мг/м³. Более глубокая абсорбция оксидов азота из отходящих газов позволяет возратить их в производство в виде азотной кислоты. В этой связи, разработка эффективных контактных устройств для интенсификации абсорбции оксидов азота и паров азотной кислоты является актуальной задачей.

Как видно из табл. 2.1 доля нитрозных газов из общего количества газов составляет более 50% об. Самой медленной стадии

ей всего процесса поглощения оксидов азота является реакция окисления оксида азота:



Таблица 2.1

Состав и количество нитрозных газов поступающих в систему абсорбции

Компоненты	V, нм ³ /ч	V,% об.
NO ₂	199,33	16,79
NO	165,38	13,93
N ₂	294,54	24,81
CO	10,21	0,86
CO ₂	18,40	1,55
O ₂	199,09	16,77
HNO ₃	240,65	20,27
H ₂ O	59,60	5,02
Итого	1187,2	100

Наиболее приемлемым поглотителем оксидов азота и паров азотной кислоты является вода. Диоксид азота, имеющий в 7,6 раза большую токсичность, чем оксид азота (максимальные разовые ПДК составляют соответственно 0,085 и 0,6 мг/м³), полностью растворяется в воде с образованием смеси азотной и азотистой кислот. Растворимость оксида азота, который на воздухе окисляется до диоксида, составляет 7,38 мл/100 г при температуре 0⁰С и существенно уменьшается с повышением температуры [61]. Так, при 20⁰С она составляет 4,71, а при 100⁰С. – 2,6 мл/100 г.

Однако при водной абсорбции полностью удалить оксиды азота из газа не представляется возможным вследствие протекания процесса кислотообразования с выделением оксидов азота. Скорость повторного окисления малых количеств оксида азота

при атмосферном давлении очень низка [4]. Поэтому для достижения концентрации оксидов азота в пределах 0,005÷0,01% требуются большие реакционные объемы. В связи с этим производство азотной кислоты осуществляют под давлением, что ускоряет медленную стадию окисления оксида азота. Данные, представленные в табл. 2.2 показывают, что с увеличением давления концентрация NO на выходе после абсорбции уменьшается [4].

Таблица 2.2

Зависимость концентрации NO_x на выходе из абсорбера от давления в абсорбере

Р, МПа	0,1	0,35	0,73	1,0 – 1,1
C _{NO_x} , %об.	0,6 – 1,0	0,3	0,1 – 0,15	0,05 – 0,06

Скорость реакции окисления оксида азота кислородом выражается уравнением:

$$\frac{d \text{ NO}}{dt} = k \text{ NO}^2 \cdot \text{ O}_2 \quad (2.2.)$$

Из уравнения (2.2) видно, что по мере уменьшения концентрации оксида азота скорость реакции окисления резко снижается.

В работах [62, 63] установлено, что окисление оксида азота протекает как в газовой фазе, так и на поверхности контакта фаз. Причем, скорость гетерогенного окисления оксида азота пропорционально поверхности контакта фаз и может быть в 600 раз выше скорости гомогенного процесса [64]. На поверхности контакта фаз протекает гетерогенная реакция образования димера N₂O₂, который далее окисляется в газовой фазе до диоксида азота [65]. Процесс окисления в жидкой фазе находится в диффузионной области и лимитируется массоотдачей в газовой фазе. Для

интенсификации процесса окисления необходимо увеличение площади активной поверхности контакта фаз, повышение скорости диффузии оксида азота и кислорода из газовой фазы к границе раздела фаз за счет применения массообменной аппаратуры с интенсивным гидродинамическим режимом.

Однако, остаточная концентрация оксидов азота после абсорбции даже под давлением остается высокой и для обеспечения санитарных норм выброса необходима дополнительная каталитическая очистка отходящих после абсорбера газов.

Колонны денитрации отработанной кислоты работают под разрежением. Разрежение создается газодувкой, которая перекачивает оксиды азота вместе с воздухом из колонн денитрации отработанных кислот в абсорбционную систему. В зарубежной практике известно применение давления для поглощения нитрозных газов после стадии денитрации. Избыточное давление в системе абсорбции создается жидкостно-кольцевыми компрессорами. Абсорбция нитрозных газов осуществляется в колонных аппаратах.

На большинстве отечественных заводов для абсорбции нитрозных газов после денитрации отработанных кислот применяют систему насадочных колонн. Число колонн колеблется от 3 до 8, их диаметр 1 – 3, высота 7 – 16 м. Насадочные колонны по сравнению с другими аппаратами имеют максимальный объем, что благоприятствует завершению реакции медленного окисления оксида азота кислородом воздуха.

Установки с насадочными башнями имеют ряд недостатков: большие капитальные затраты, большое количество ремонтного теплообменного и насосного оборудования, низкую степень поглощения оксидов азота (96 – 98%).

Кроме насадочных колонн на отдельных заводах для абсорбции оксидов азота применяют барботажную колонну Варваричева и абсорбционную колонну с газлифтными тарелками (рис. 2.1) [66].

Возможность использования многоступенчатых тарельчатых аппаратов объясняется большой скоростью абсорбции NO_2 и N_2O_4 при их относительно высокой концентрации. Однако на практике новые колонны устанавливают не вместо насадочных колонн, а как дополнительные по ходу газа аппараты к действующим насадочным колоннам. Объясняется это тем, что даже в общей совокупности тарельчатых и насадочных колонн, они все вместе не обеспечивают современные санитарные нормы очистки газов. В газлифтной колонне конструкции ДНИХТИ

число тарелок равно 16, что значительно больше числа насадочных колонн. Однако уменьшение объема аппарата для окислительной реакции (2.1) не компенсируется увеличением числа ступеней контакта фаз. Глубокая очистка газов достигается каталитическим восстановлением оксидов азота аммиаком. Директивная технология на каталитическую очистку газов после денитрации отработанных кислот разработана предприятием ДНИХТИ по рекомендации ГИАП. Известно, что каталитические способы очистки отходящих газов не обеспечивают утилизацию ценных

компонентов. Затраты на каталитическую очистку газов даже при утилизации тепла остаются значительными. Поэтому задача интенсификации абсорбции оксидов азота является актуальной и непосредственно связана с поиском научно-обоснованных путей

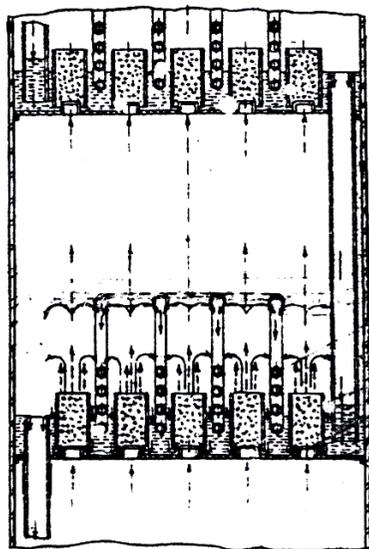


Рис.2.1. Схема абсорбционной колонны с газлифтными тарелками

дальнейшей интенсификации процесса абсорбции нитрозных газов.

Очевидно, что концентрация оксидов азота на выходе после абсорбера должна быть оптимальной с экономической точки зрения, так как современные санитарные нормы газового выброса гарантированно обеспечивает последующая аммиачно-каталитическая очистка от оксидов азота. В этой связи подход к созданию современных абсорберов оксидов азота, безусловно, должен быть другим, поскольку изменились требования по степени абсорбционной очистки газовых выбросов. Кривая 3 на рис.2.2 показывает, что ниже определенной концентрации оксидов азота (точка А) газоочистка методом абсорбции становится убыточной.

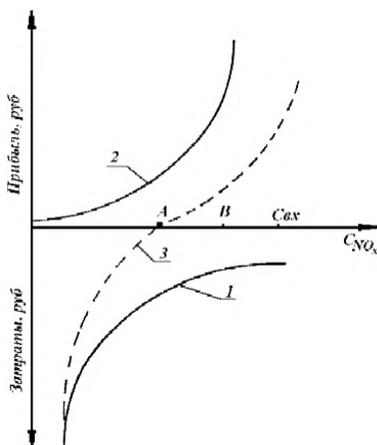


Рис.2.2. Зависимость затрат и прибыли в процессе абсорбции оксидов азота: 1 – затраты на абсорбцию; 2 – стоимость уловленной кислоты, 3 – суммарная линия

При включении дополнительных затрат на эффективную каталитическую очистку газовых выбросов линия 3 суммарной прибыли опустится, и точка А сместится вправо до точки В. Кон-

кретное значение концентрации оксидов азота на выходе после абсорбера, характеризуемое точкой А, будет различным для каждого вида абсорбера. Соответственно значение концентрации оксидов азота в точке В будет зависеть от дополнительной суммы затрат на каталитическую очистку газов. Это означает, что оптимизацию процесса газоочистки целесообразно проводить только после создания эффективного абсорбера оксидов азота.

Отходящие газы процессов денитрации, разложения нитросоединений содержат также значительное количество паров азотной кислоты. Концентрация паров азотной кислоты над 98% кислотой, приближается к равновесной концентрации и составляет 200 – 400 г/м³. На рис. 2.3 представлено графическое определение минимального числа ступеней для абсорбции паров азотной кислоты в процессе этерификации целлюлозы с получением 50% HNO₃ при низкой концентрации паров HNO₃ в газе.

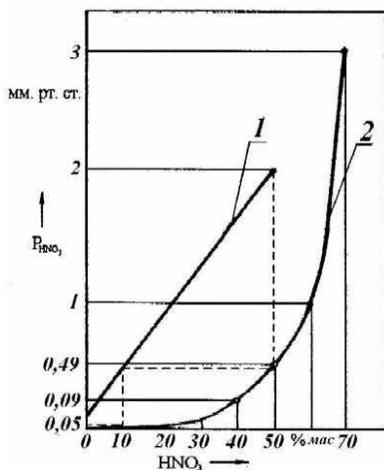


Рис.2.3. Графическое определение минимального числа ступеней контакта фаз для улова паров азотной кислоты при получении продукционной кислоты с концентрацией 50%

Видно, что для эффективной абсорбции паров HNO_3 достаточно 2 – 3-х ступеней абсорбции. Возникает лишь вопрос о том, какой конструкции должна быть первая по ходу газа ступень контакта фаз, где с 50% азотной кислотой реагируют одновременно оксиды азота и абсорбируются концентрированные пары азотной кислоты.

На рис. 2.4 приведены зависимости скорости абсорбции диоксида азота при увеличении концентрации азотной кислоты в жидкости [67].

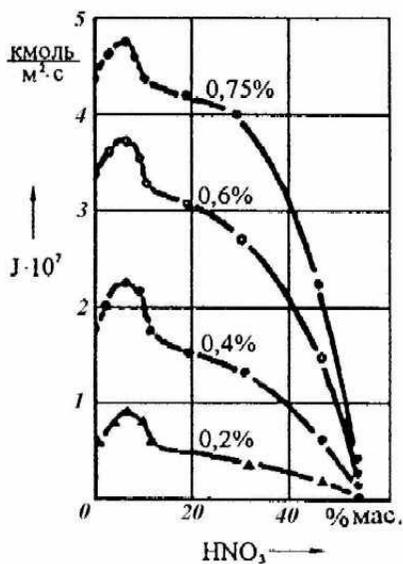
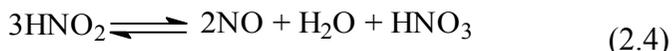
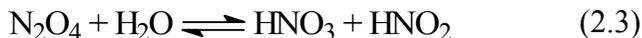


Рис.2.4. Зависимость скорости абсорбции диоксида азота (J) от концентрации азотной кислоты в жидкости на модели пленочной колонны при различной концентрации NO_2 , % в газе

Из графика видно, что оксиды азота на первой по ходу газа ступени контакта фаз будут абсорбироваться медленно из-за высокой концентрации (40÷50% масс) азотной кислоты в жидко-

сти. Скорость абсорбции оксидов азота водными растворами азотной кислоты мала. Максимальная скорость абсорбции наблюдается при концентрации азотной кислоты 5÷6% масс.

Невысокая скорость абсорбции оксидов азота объясняется обратимостью и низкой скоростью реакции гидролиза N_2O_4 :



Кроме химических реакций (2.3 ÷ 2.4) в жидкости идут подобные газофазные реакции, в результате которых около границы раздела фаз образуется туман азотной кислоты. Поэтому оксиды азота и пары азотной кислоты диффундируют через пленку тумана кислоты. При увеличении относительной скорости газового потока количество тумана уменьшается и процесс интенсифицируется.

Абсорбция паров азотной кислоты как процесс массопередачи, осложненный быстрой химической реакцией первого порядка, в общем виде может быть проанализирован на основе уравнения общего сопротивления массопередачи:

$$\frac{1}{K} = \frac{m}{k} + \frac{1}{\beta_r}, \quad (2.5)$$

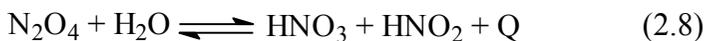
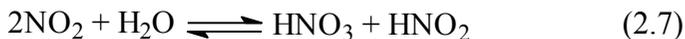
где m – константа равновесия; K – общий коэффициент массопередачи; k – константа скорости диссоциации азотной кислоты; β_r – коэффициент массоотдачи в газовой фазе.

Из кривой рис. 2.3 видно, что при концентрации HNO_3 в жидкости менее 30% величина константы равновесия (m) мала. Известно, что скорость реакции диссоциации азотной кислоты ве-

лика и реакция диссоциации HNO_3 считается мгновенной. При этом величина константы скорости реакции диссоциации (k) велика. Поэтому в уравнении (2.5) членом $\frac{m}{k}$ можно пренебречь и уравнение (2.5) примет вид:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_r} \quad (2.6)$$

Это означает, что для первых ступеней абсорбера нужны контактные устройства с высоким значением коэффициента массоотдачи в газовой фазе. Поэтому распространенные технические решения в виде насадочных колонн не являются научно обоснованными. Известный барботажный абсорбер Варваричева также не обеспечивает высокую степень турбулизации газа и жидкости. В этой связи более эффективными ожидаются вихревые контактные устройства [68]. Кроме того, вихревые контактные устройства позволяют полностью высвободить насосы, обеспечивающие циркуляцию жидкости через теплообменник на каждой ступени контакта фаз. Известно, что в производстве азотной кислоты под давлением теплообменные устройства расположены в виде змеевиков на барботажной тарелке [4]. Абсорбция оксидов азота представляет собой гетерогенный процесс, осложненный следующими основными реакциями:



Реакция гидролиза концентрированных оксидов азота протекает с большим тепловым эффектом. Скорость реакции (2.8) описывается уравнением

$$-\frac{d N_2O_4}{dt} = k \cdot N_2O_4 \quad (2.9)$$

В газовой фазе N_2O_4 непрерывно диссоциирует по быстрой реакции:



поэтому транспорт из газовой фазы идет одновременно как в виде N_2O_4 , так и NO_2 . В том случае, когда концентрация оксидов азота уменьшается до 0,1% об и менее, равновесная концентрация N_2O_4 в газе становится меньше концентрации NO_2 более, чем в 100 раз. Поэтому при уменьшении концентрации NO_2 в газе процесс из области диффузионной переходит в область, близкую к кинетической для гетерогенной реакции (2.7).

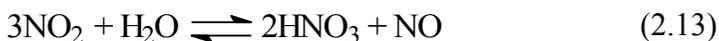
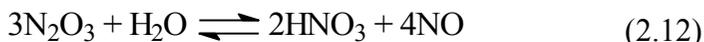
Скорость диффузии NO_2 через единицу поверхности будет описываться зависимостью вида:

$$J = \beta_r \cdot P_{NO_2} - P'_{NO_{2i}}, \quad (2.11)$$

где: β_r – коэффициент массоотдачи в газовой фазе; P_{NO_2} , $P'_{NO_{2i}}$ – упругость диоксида азота в газе и на границе раздела фаз соответственно.

Из уравнения (2.11) видно, что для интенсификации процесса диффузии NO_2 через границу раздела фаз газ-жидкость необходимо увеличение турбулизации газовой фазы (увеличение β_r) и уменьшение концентрации диоксида азота на границе раздела фаз ($P'_{NO_{2i}}$). Первое достигается применением высокоинтенсивных контактных устройств, второе – уменьшением температуры жидкости либо применением специальных сорбентов.

Образующийся при разложении азотистой кислоты оксид азота окисляется кислородом воздуха по реакции (2.1) и затем цикл абсорбции условно повторяется. Кроме перечисленных реакций протекают дополнительные реакции:



Азотистая кислота не только разлагается в жидкости, но и десорбирует в газовую фазу с мгновенным разложением по реакции:



Принято считать, что реакции образования и разложения азотистой кислоты являются нежелательными и неизбежными.

В КХТИ им. С.М.Кирова разработан новый способ абсорбции оксидов азота [69], который обеспечивает абсорбцию оксидов азота без разложения азотистой кислоты в зоне абсорбции. Это позволяет заниматься интенсификацией абсорбции только высших оксидов азота. Суть предложенного способа заключается в кратковременном взаимодействии фаз на ступени с последующим извлечением азотистой кислоты методом экстракции. В качестве экстрагентов наибольшей эффективностью обладают органические электронно-донорные соединения [70,71]. Для совмещения процессов абсорбции оксидов азота и процессов экстракции азотистой кислоты, разработаны специальные конструкции вихревых контактных устройств, обеспечивающие одновременное взаимодействие трех фаз: газ-жидкость-жидкость [72,73]. Коэффициент полезного действия по экстракции в новых контактных устройствах достигает 95%. Однако присутствие органического сорбента в зоне абсорбции приводит к от-

рицательным последствиям в результате испарения органического вещества. В этой связи представляют практический интерес способы абсорбции оксидов азота с экстракцией азотистой кислоты вне абсорбера. Эффективность абсорбции оксидов азота при этом не уменьшается [71].

Механизм и кинетика процесса абсорбции диоксида азота водой и водными растворами азотной кислоты исследовались многократно и обобщены в монографии [4]. Одной из основных задач при разработке методики расчета абсорбера диоксида азота является создание математической модели, наиболее полно отражающей реальную кинетику процесса. В работе [74] получено обобщающее уравнение скорости хемосорбции диоксида азота:

$$J_{\text{NO}_2} = \alpha + \alpha \cdot \beta_r \cdot P_{\text{NO}_2} - \sqrt{\alpha^2 + 2\alpha \cdot \beta_r \cdot P_{\text{NO}_2}}, \quad (2.15)$$

где J_{NO_2} - скорость хемосорбции NO_2 , кмоль/м²·с; β_2 - коэффициент массоотдачи NO_2 в газовой фазе, кмоль/м²·с·атм; P_{NO_2} - парциальное давление NO_2 в объеме газовой фазы, атм.

$$\alpha = \frac{K_p \cdot \beta_r^2}{4H\sqrt{K_1 \cdot D}},$$

где K_p - константа равновесия газофазной реакции между NO_2 и N_2O_4 ; $H\sqrt{K_1 \cdot D}$ - коэффициент массоотдачи N_2O_4 в жидкости с учетом химической реакции; H - коэффициент растворимости N_2O_4 , кмоль/м³; K_1 - константа скорости реакции первого порядка, 1/с; D - коэффициент диффузии N_2O_4 в жидкости, м²/с;

Из уравнения (2.15) следует, что для ускорения процесса абсорбции диоксида азота высокой концентрации надо увеличить значение коэффициента массоотдачи в газовой фазе (β_2). Это означает, что необходимы контактные устройства с высокой

степенью турбулизации газовой фазы и развитой поверхностью контакта фаз. Этим требованиям наиболее полно удовлетворяют вихревые аппараты. По мере уменьшения концентрации NO_2 в газе возрастает влияние жидкофазного сопротивления, определяемого членом $N\sqrt{K_1 \cdot D}$. Это означает, что начинает сказываться влияние реакции. При этом для увеличения скорости процесса необходимо увеличение объема и степени турбулизации жидкой фазы. При дальнейшем уменьшении концентрации NO_2 в газе необходимо повышение значения N , которое определяет растворимость NO_2 в жидкости. Для этого необходимо применение новых высокоэффективных сорбентов, обеспечивающих повышенную растворимость NO_2 . Одним из таких сорбентов является трибутилфосфат. Однако, как отмечалось ранее, известные органические электронно-донорные сорбенты являются высокотоксичными веществами. Минимальную токсичность обеспечивают высшие сульфоксиды, получаемые из высокосернистых нефтей [71].

Для интенсификации процесса абсорбции оксидов азота перспективными являются вихревые контактные устройства, обеспечивающие высокую степень турбулизации фаз и повышенную степень обновления поверхности контакта фаз. Вихревые контактные устройства обладают высокой эффективностью, так как численные значения коэффициентов массоотдачи в газовой фазе в них значительно превышают соответствующие значения для известных аппаратов в производстве азотной кислоты. Однако в литературе нет методик расчета эффективности вихревых контактных устройств в условиях абсорбции оксидов азота. Нами проведены исследования кинетики абсорбции диоксида азота водными растворами азотной кислоты в различных аппаратах [75 - 77].

Следует отметить, что, несмотря на существенное отличие данных различных авторов [4,77] по кинетическим закономерностям абсорбции NO_2 , они обобщены нами в виде зависимости скорости процесса хемосорбции NO_2 от расчетной концентрации

диоксида азота на границе раздела фаз. Обобщающие графики, полученные нами, представлены на рис. 2.5, 2.6. Значения коэффициентов массоотдачи в газовой фазе в вихревых устройствах определены из критериальных уравнений работы[78]. Из рис. 2.6 видно, что рассмотренный механизм процесса с достаточной точностью описывает кинетику абсорбции диоксида азота в различных аппаратах и различными сорбентами.

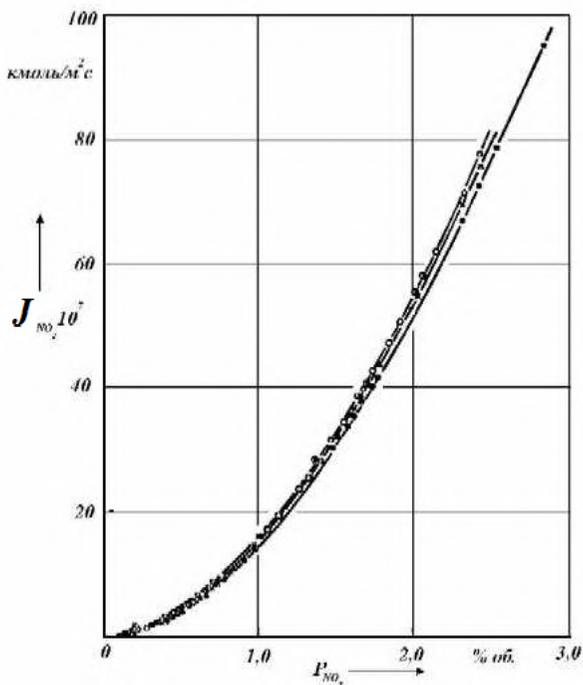


Рис.2.5. Обобщенные зависимости скорости абсорбции диоксида азота в вихревом контактном устройстве (J_{NO_2}) от концентрации диоксида азота на границе раздела фаз (P_{NO_2}) при изменении расхода газа (G , m^3/c) и жидкости (L , m^3/c): \bullet - $G=0,22$; $L=1,97 \cdot 10^{-4}$; \times - $G=0,25$; $L=1,97 \cdot 10^{-4}$; \circ - $G=0,28$; $L=1,97 \cdot 10^{-4}$; Δ - $G=0,28$; $L=1,11 \cdot 10^{-4}$; \odot - $G=0,28$; $L=4,27 \cdot 10^{-4}$

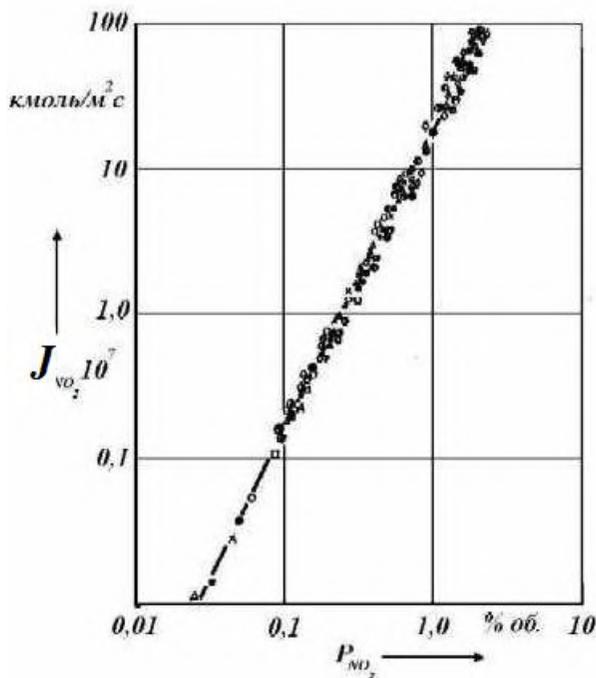


Рис.2.6. Обобщенные зависимости скорости абсорбции диоксида азота (J_{NO_2}) от концентрации диоксида азота на границе раздела фаз (P_{NO_2}) в различных аппаратах: $\bullet, \times, \circ, \Delta, \ominus, \square$ - экспериментальные данные академика Н.М. Жаворонкова [78], полученные на модели пленочной колонны; $\blacklozenge, \odot, \diamond, *, \blacksquare, \boxplus$ - данные наших экспериментов для вихревых устройств

При абсорбции оксидов азота выделяется значительное количество тепла. Отвод тепла имеет большое значение в поглощительных системах. Понижение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону образования азотной кислоты и позволяет получить азотную кислоту более высокой концентрации.

Конструкции новых вихревых аппаратов [79] с интенсивным теплообменом, удовлетворяющих требованиям абсорбции концентрированных нитрозных газов представлены на рис. 2.7.

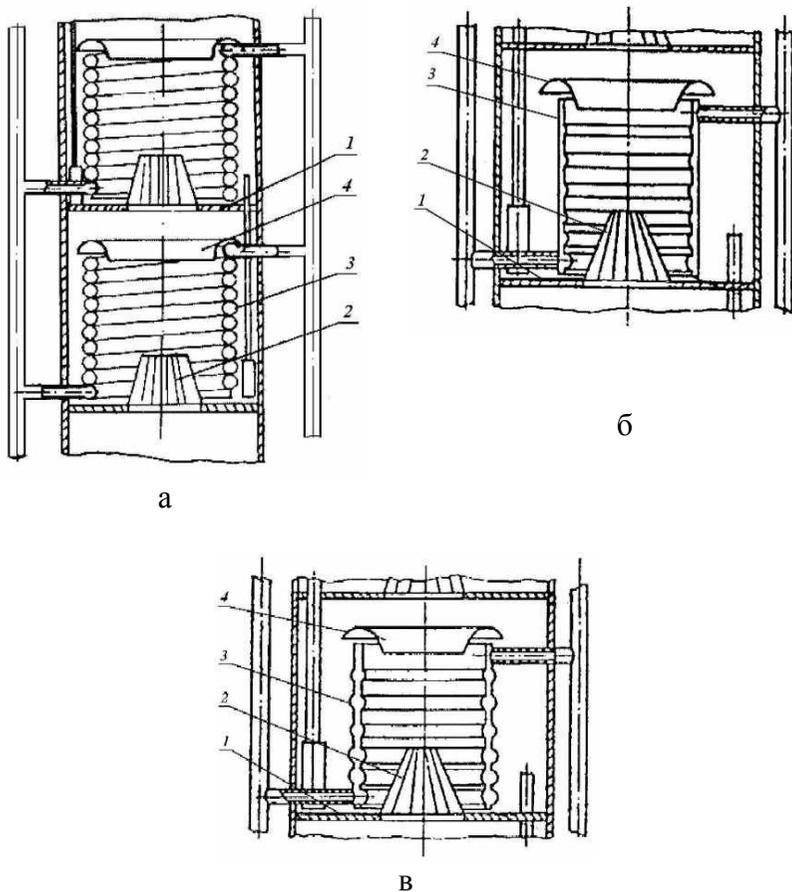


Рис 2.7. Вихревые теплообменные устройства с цилиндрическими контактными патрубками: 1 – тарелка; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубок; 4 – отбойник

Новизной вихревого устройства является конструкция контактного патрубка, который одновременно является эффективным теплообменным элементом. Контактный патрубок может иметь несколько вариантов исполнения. На рис. 2.7 а представле-

но исполнение контактного патрубка в виде навитой трубы, а на рис. 2.7 б – в виде набора чередующихся и изменяющихся по высоте выпуклых и плоских участков. Это позволяет повысить удерживающую способность по жидкой фазе и время контакта реагирующих фаз. Изменение диаметра выпуклых участков и ширины плоских участков контактного патрубка позволяет регулировать время контакта фаз. Максимальная интенсивность теплообмена достигается при выполнении контактного патрубка в виде навитой по спирали трубы [80]. Для обеспечения надежной сепарации фаз контактный патрубок может иметь дополнительный перфорированный патрубок 5 (рис. 2.8).

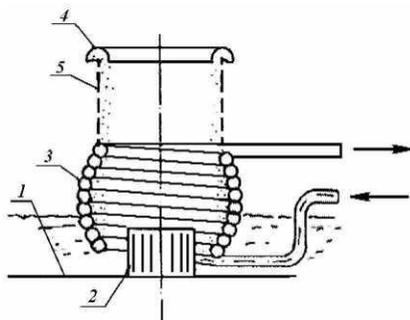


Рис.2.8. Вихревое теплообменное устройство выпуклой формы с дополнительным перфорированным патрубком: 1 – тарелка; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубок; 4 – отбойник; 5 – перфорированный сепаратор

Направление витков змеевика 3 может и совпадать с направлением вращения газа и быть против направления вращения газового потока. Удерживающая способность вихревого устройства по жидкой фазе при этом возрастает. Для увеличения удерживающей способности контактный патрубок 3 может быть изготовлен в виде выпуклого тела. Максимальная интенсификация теплообмена с одновременным увеличением удерживающей способности по жидкой фазе достигается в вихревом теплообменном устройстве, представленном на рис. 2.9. Устройство

состоит из корпуса тарелки, на котором установлен контактный патрубок 1, имеющий желобчато-винтовую форму. Внутри контактного патрубка коаксиально к его стенкам установлен змеевик 2 с полостью для теплоносителя.

Разработанная конструкция вихревого аппарата за счет многократной циркуляции жидкости внутри контактного патрубка обеспечивает высокую эффективность теплообменных процессов, позволяет увеличить удерживающую способность по жидкой фазе и время пребывания фаз в контактной зоне. Кроме того, почти вся масса жидкости сепарируется в дугообразной полости, что позволяет значительно снизить брызгоунос жидкости из контактного устройства.

Одновременную интенсификацию процесса теплообмена и сокращение брызгоуноса позволяет обеспечить конструкция тарелки, представленная на рис. 2.10 [81]. В разработанной конструкции отбойное устройство 4 выполнено с внутренним и внешним цилиндром. Стенки отбойного устройства выполнены двойными с полостью для подачи теплоносителя. В кольцевом пространстве между контактным патрубок 3 и внешним цилиндром установлено теплообменное устройство 5. Отбойное устройство используется в данной конструкции не только для разделения газовой и жидкой фаз, что значительно интенсифицирует теплообменные процессы.

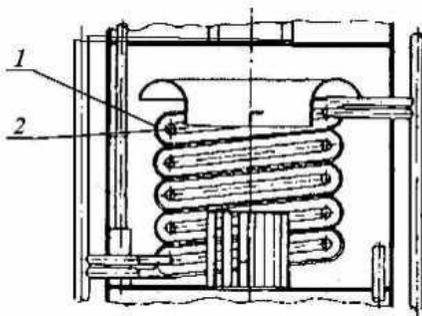


Рис.2.9. Вихревое теплообменное устройство с контактным патрубком желобчато-винтовой формы: 1 – контактный патрубок; 2 – теплообменник

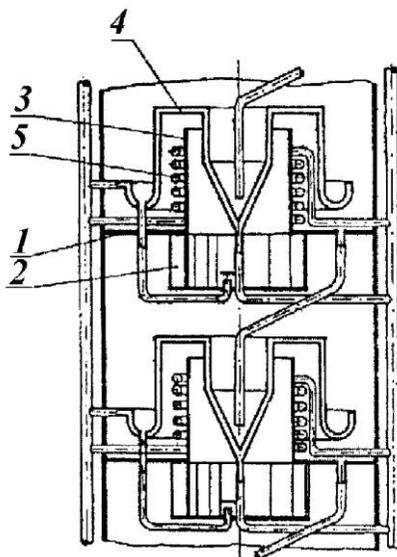


Рис.2.10. Вихревой теплообменный аппарат с теплообменным отбойным устройством: 1 – тарелка; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубкок; 4 – отбойник; 5 – теплообменник

Большая поверхность теплообмена, созданная в этом аппарате, позволяет интенсифицировать процесс абсорбции оксидов азота. Новые контактные устройства могут найти широкое применение не только для абсорбции оксидов азота, но и для интенсификации различных физико-химических процессов.

Из уравнения (2.15) видно, что на скорость процесса абсорбции NO_2 существенно влияет величина коэффициента растворимости газа в жидкости (H) и величина константы скорости химической реакции (k_1).

Увеличение коэффициента растворимости может быть достигнуто применением эффективных жидких органических и неорганических сорбентов. Однако при этом возникают дополнительные затраты на регенерацию сорбента и дополнительные экологические проблемы. Поэтому этот путь на практике в от-

расли не получил развития. Например, стадия абсорбции оксидов азота концентрированной серной кислотой на ФКП «Дзержинский завод им. Я.М. Свердлова» требует дополнительной стадии регенерации серной кислоты. Регенерация серной кислоты требует дополнительных капитальных затрат и сопровождается значительными газовыми выбросами. Представляет интерес наметить новое перспективное направление по увеличению значения константы скорости химической реакции в жидкой фазе. Для этой цели нами разработан новый способ и новое вихревое абсорбционное контактное устройство с катализатором для ускорения жидкофазной реакции разложения азотистой кислоты [82].

Схема контактного устройства представлена на рис. 2.11.

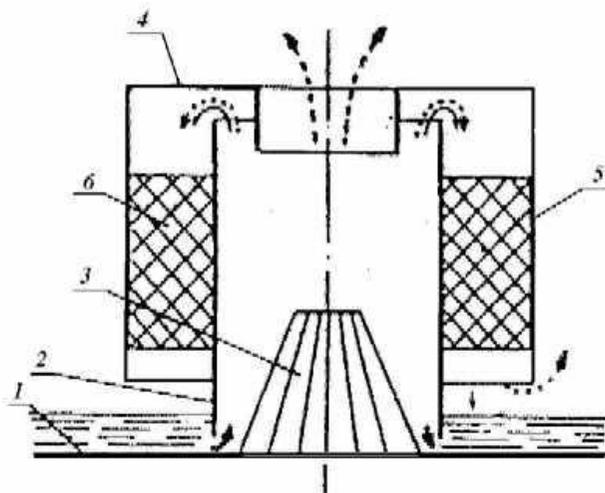


Рис.2.11. Вихревой теплообменный аппарат с катализаторной насадкой: 1 – тарелка; 2 – контактный патрубок; 3 – завихритель; 4 – отбойник; 5 – внешний цилиндр отбойника; 6 – катализатор

Новизной предлагаемого способа и конструкции контактного устройства является совмещение процесса абсорбции газов с

процессом катализа для ускорения химической реакции в газовой и жидкой фазах.

Известно, что самой медленной реакцией является реакция окисления оксида азота. Для ускорения этой реакции необходимо увеличение давления, снижение температуры, увеличение давления и создание высокой концентрации NO и кислорода в газе. Однако ускорить реакцию можно применением катализаторов.

В качестве катализаторов окисления NO кислородом исследованы стекло, пемза, асбест, кокс, марганец, кобальт, никель, кокосовый уголь, активированный уголь и др. Гетерогенное окисление протекает по уравнению второго порядка с более высокой скоростью, чем при гомогенном процессе [83].

В разработанной конструкции вихревого аппарата (рис. 2.11) в кольцевом пространстве между внешним цилиндром отбойника 6 и контактном патрубком 2 установлена контактная насадка в виде слоя катализатора. Катализаторная насадка позволяет ускорить процессы окисления NO и разложения азотистой кислоты и тем самым увеличить скорость абсорбции оксидов азота. Следует отметить, что процесс абсорбции концентрированных нитрозных газов сопровождается образованием в газовой фазе тумана азотной и азотистой кислот. В этой связи включение в стадию абсорбции газов элемента фильтрации позволяет уловить туман кислоты. Для эффективного улова смеси паров и тумана азотной кислоты разработана конструкция вихревого абсорбера, в котором установлен фильтрующий элемент (рис. 2.12) [84].

Фильтрующий элемент выполнен из иглопробивного полипропиленового волокнистого материала, стойкого в азотной кислоте. Испытание подобного экспериментального вихревого устройства в условиях абсорбции смеси йода и тумана йодистоводородной кислоты показало, что коэффициент полезного действия достигает величины 99,9% [85]. При этом волокнистый фильтр не только улавливает туман кислоты, но и представляет

собой дополнительную орошаемую насадку с высокоразвитой площадью поверхности контакта фаз. Поэтому процесс абсорбции газов протекает не только внутри вихревого контактного патрубкa, но и дополнительно на смоченной поверхности волокнистого фильтра. Смоченность фильтра жидкостью позволяет применять высокопористые фильтры с низким гидравлическим сопротивлением. Общее гидравлическое сопротивление испытанного контактного устройства находится в пределах $1,4 \div 1,6$ кПа.

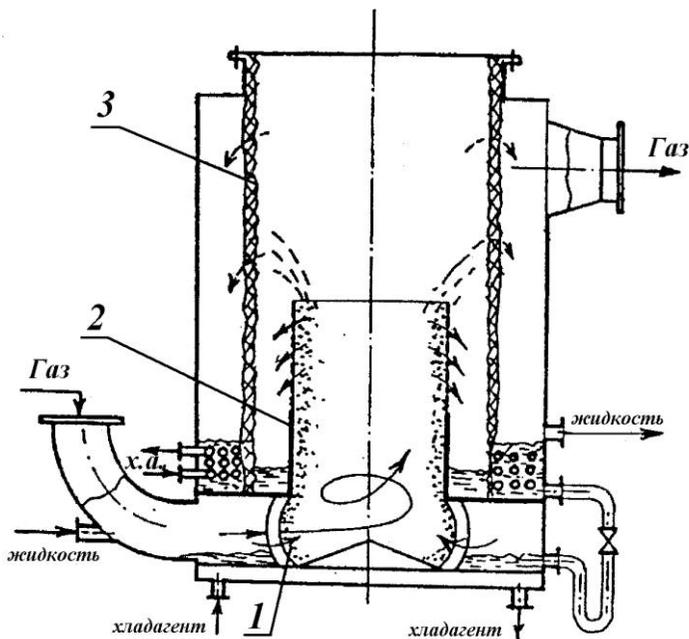


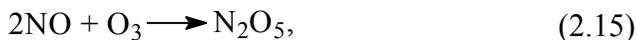
Рис.2.12. Вихревой абсорбер с фильтрующим элементом:
 1 – вихревое контактное устройство; 2 – контактный патрубок;
 3 – полипропиленовый фильтр

Следует отметить, что при улове тумана азотной кислоты неорошаемым фильтром эффективность газоочистки невысокая.

Объясняется это высокой концентрацией кислоты в частицах тумана. Уловленные частицы тумана образуют жидкость в виде $70 \div 75$ % азотной кислоты. Равновесная упругость паров над такой относительно концентрированной кислотой высокая. При этом фильтр из-за смоченности крепкой кислотой начинает генерировать пары кислоты. В разработанном способе совмещения абсорбции газов с фильтрацией и получением продукционной 50% кислоты фильтр смачивается слабой кислотой и перестает быть генератором паров кислоты. Использование эффективного способа абсорбции газов открывает новые широкие возможности для решения экологических проблем и создания промышленных абсорберов газоочистки без ограничения по производительности. Фильтрационные устройства обеспечивают внутри таких абсорберов не только эффективный многоступенчатый контакт фаз в противотоке, но и практически полную ликвидацию брызгоуноса.

Новый принцип проектирования вихревых аппаратов для очистки газовых выбросов, основанный на совмещении вихревых устройств с волокнистыми фильтрами как дополнительной массообменной насадкой, позволяет резко увеличить суммарный коэффициент полезного действия, который достигает 99,9% [86, 87]. При этом не только обеспечивается высокая надежность, но и впервые открывается путь создания эффективных абсорберов оксидов азота с применением озона в качестве окислителя.

Из литературы известно, что для ускорения процесса абсорбции оксидов азота применяют озон [4]. При этом даже низшие оксиды азота быстро окисляются до N_2O_5 :



После этого идет быстрая химическая реакция взаимодействия N_2O_5 с водой с образованием двух молекул азотной кислоты:



Химическая реакция в газовой фазе сопровождается образованием тумана азотной кислоты. Абсорбционные контактные устройства для такого процесса должны иметь фильтрующие элементы. Разработанные конструкции вихревых абсорберов с волокнистыми фильтрами являются наиболее удачным техническим решением для интенсификации процесса абсорбции газов в таких условиях. Поэтому перед учеными стоит перспективная задача использования озона как окислителя в совокупности реакций абсорбции оксидов азота:



Следует отметить, что количество необходимого озона в перспективе может быть значительно меньше стехиометрического, так как озон проявляет каталитические свойства в реакции окисления NO кислородом воздуха.

Однако пока в нашей стране промышленные высокопроизводительные озонаторы не производятся. Многочисленные попытки отечественных ученых создать мощные дешевые озонаторы не увенчались успехом. Создание дешевых озонаторов совершит революцию в процессах абсорбции оксидов азота, но это направление трудно считать реальным на практике в ближайшие годы. Стремление сократить капитальные затраты на окисление NO пока не окупаются из-за увеличения энергетических затрат на

получение озона, которые достигают $17 \div 18$ кВт на 1 кг озона. Поэтому практическое применение озонаторов мы оставляем на далекую перспективу.

Для интенсификации процесса абсорбции оксидов азота целесообразно применение прямоочного вихревого контактного устройства, в котором совмещены процессы тепломассообмена и транспорта жидкости вверх. Благодаря такому совмещению, используя энергию газового потока, исключаются насосы для циркуляции кислоты и можно организовать многоступенчатый эффективный тепломассообмен.

Применение вихревых аппаратов под давлением позволяет сократить размеры абсорбера оксидов азота. Конструкция вихревого абсорбера нитрозных газов, удовлетворяющего требованиям абсорбции концентрированных оксидов азота, представлена на рис. 2.13 [88, 89].

Абсорбер представляет собой цилиндрический аппарат, изготовленный из коррозионностойкой стали марки 12Х18Н10Т, диаметром 1,0 м. Абсорбер состоит из пяти рабочих ступеней. Нитрозные газы поступают в нижнюю часть аппарата через тангенциально установленный патрубок. Нитрозные газы вводят в вихревое контактное устройство, состоящее из двух частей: тангенциального завихрителя 4, расположенного под тарелкой, и контактного патрубка 9, расположенного над тарелкой. Завихритель собран из 12 тангенциально расположенных пластин, приваренных к тарелке.

На последующих четырех ступенях расположены вихревые контактные устройства 5 состоящие из завихрителей газового потока и контактных патрубков. Завихрители установлены внутри контактных патрубков. В зависимости от требуемой производительности по газу, на тарелке может быть установлено от одного до трех вихревых устройств.

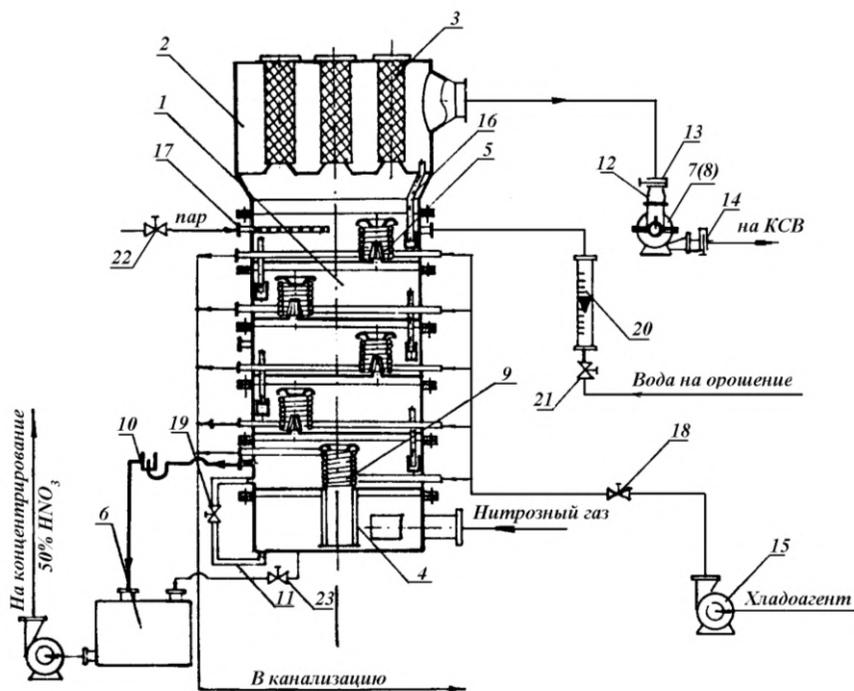


Рис.2.13. Схема вихревого абсорбера улова нитрозных газов после колонны денитрации: 1- вихревой абсорбер, 2 – брызгоуловитель, 3 – фильтр рукавный, 4-завихритель. 5- вихревое контактное устройство, 6 – приемный бак, 7,8-газодувка, 9 – контактный патрубок, 10- эпруvetteкка

Контактные патрубки выполнены в виде навитой трубы, полость которой сообщена с теплоносителем (рис. 2.7 а). Благодаря этому увеличивается интенсивность теплоотдачи, увеличивается степень поглощения диоксида азота, уменьшается объем и вес аппарата.

С целью дополнительного охлаждения жидкости на тарелках внутри аппарата на каждой тарелке размещены холодильники, выполненные в виде пучков из фторопластовых трубок.

Брызгоуловитель 2 состоит из корпуса и рукавных фильтров 3, каждый из которых имеет каркас из нержавеющей стали. На каркас между двумя слоями нержавеющей сетки намотаны два слоя полипропиленового волокнистого материала. Брызгоуловитель служит для улова тумана и мелких капель кислоты. Уловленная кислота собирается на промежуточной тарелке и по гидрозатвору 16 стекает на верхнюю ступень абсорбера.

Неуловленные оксиды азота поступают на установку каталитической очистки газов (рис 2.14). Вихревой аппарат работает под разрежением, которое создается высоконапорной газодувкой. Перед входным и после выходного патрубков газодувки 8 устанавливаются задвижки 13,14 для управления расходом газа, а также для отключения газодувки во время осмотров и ремонта аппаратов.

С целью предотвращения растрескивания газоходов от вибрации предусмотрены мягкие вставки 12 между входным патрубком газодувки и газоходом.

Для эксплуатации вихревого аппарата в зимнее время предусмотрена линия подачи пара 17 с вентилем на пятую (по ходу газа) тарелку. Линия подачи пара одновременно является паровым спутником водяной линии, предотвращая ее замерзание. Полученная 50% азотная кислота собирается в производственную емкость 6. На линии слива производственной кислоты перед баком приема кислоты устанавливается эпруvette 10 для измерения концентрации получаемой кислоты.

Установка снабжена линией подачи воды для заполнения абсорбера перед пуском в работу и линией подачи хладагента. Хладагент необходим в связи с тем, что процесс абсорбции оксидов азота сопровождается выделением значительного количества тепла. В качестве хладагента используется вода из водопроводной сети или артезианская вода, которая подается насосом 15.

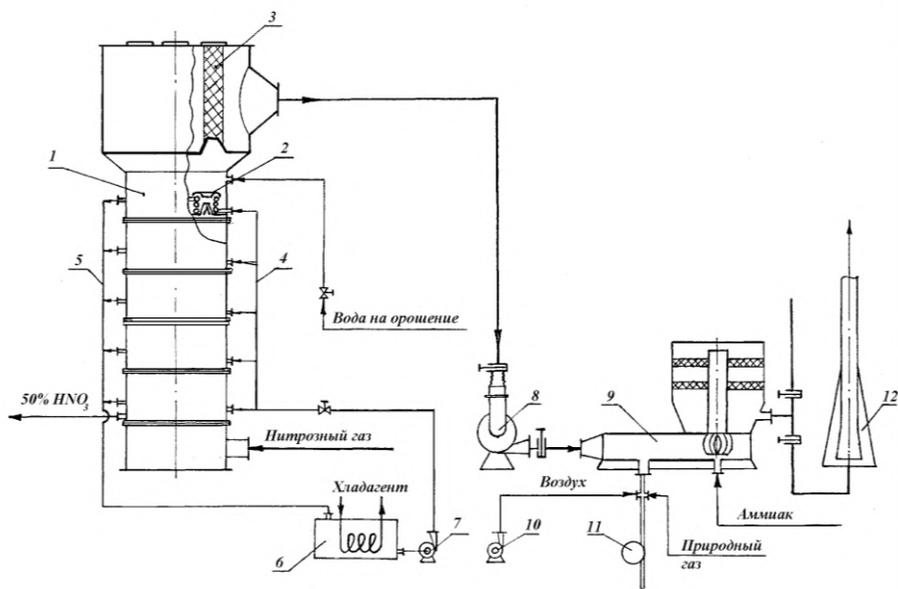


Рис. 2.14. Технологическая схема абсорбции и каталитической очистки отходящих газов процесса денитрации отработанных кислот:

1 - корпус вихревого абсорбера; 2 - вихревое контактное устройство на тарелке; 3 - рукавный фильтрующий элемент; 4,5 - коллекторы подвода и отвода воды; 6 - холодильник; 7 - насос; 8 - газодувка; 9 - топка с реактором; 10 - воздуходувка; 11 - запальник; 12 - труба выброса газов в атмосферу

Установка работает следующим образом. Перед пуском, в абсорбер заливается вода (лучше 5-10% раствор HNO_3), для заполнения тарелок и днища. Заполнение контролируется по уровнемеру или смотровому стеклу. Отходящие газы газодувкой отсасываются из холодильника - конденсатора и через входной патрубков поступают в вихревой абсорбер. Нитрозный газ проходя через тангенциальные щели завихрителя приобретает закрученное вихревое движение. Скорость газа в щелях составляет

15 ÷ 20 м/с. Жидкость, находящаяся на дне аппарата, подхватывается потоком газа и транспортируется внутрь контактного устройства. За счет дробления и эмульгирования жидкости вихрями газового потока достигается высокая поверхность контакта фаз. Процесс диспергирования жидкости происходит непрерывно. Жидкость многократно обновляет свою активную поверхность контакта фаз.

Аппарат в целом работает в противоточном режиме, а вихревые устройства в прямоточном. На последнюю (по ходу газа) ступень подается по материальному балансу вода, расход воды устанавливается по ротаметру. Жидкость, находящаяся на тарелке, многократно циркулирует в ВКУ, затем по переливным трубкам стекает на нижележащие ступени. Скорость абсорбции зависит от концентрации азотной кислоты. Наибольшая скорость поглощения достигается при концентрации азотной кислоты 4-5%, поэтому на последней ступени необходимо, чтобы за счет улова паров, тумана, оксидов азота, жидкость имела концентрацию 4~5%. Затем, перетекая со ступени на ступень, азотная кислота укрепляется на первой ступени до 45-50% и направляется в хранилище, откуда поступает на концентрирование.

После прохождения пяти рабочих ступеней, газовый поток проходит через брызгоуловитель, после которого направляется на установку каталитического восстановления оксидов азота для очистки отходящих газов до санитарных норм. Вихревой абсорбер нитрозных газов внедрен на Стерлитамакском ФКП «Авангард». На рис. 2.15 представлена фотография промышленного вихревого абсорбера.



Рис.2.15. Вихревой абсорбер нитрозных газов

Для интенсификации процесса абсорбции нитрозных газов под атмосферным давлением разработан абсорбер с нисходящим потоком фаз, представленный на рис. 2.16.

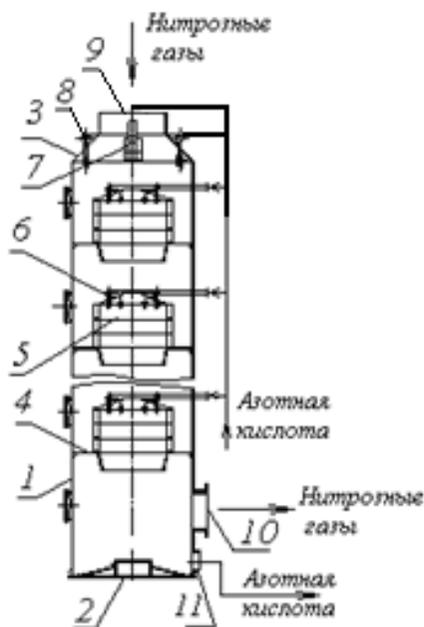


Рис. 2.16. Вихревой абсорбер: 1 – корпус; 2 – днище; 3 – крышка; 4 - тарелка; 5 – завихритель; 6,7,8 – форсунки; 9 – патрубок входа газов; 10 - патрубок выхода газов; 11 – патрубок выхода кислоты

Вихревой абсорбер состоит из корпуса 1, днища 2, крышки 3, тарелок 4. На каждой тарелке установлен завихритель 5. На крышке завихрителя установлены форсунки 6 для распыления жидкости. На крышке абсорбера также установлены форсунки 7 и 8 для распыления жидкости. Нитрозные газы входят в абсорбер через патрубок 9, а выходят из абсорбера через

патрубок 10. Азотная кислота выходит из днища колонны через патрубок 11.

Взаимодействие нитрозных газов и азотной кислоты в вихревом абсорбере происходит в нисходящем потоке. При этом обеспечивается интенсивное взаимодействие газа и жидкости при невысоком гидравлическом сопротивлении. Газовый поток проходит через множество завес жидкости, образующихся при распылении жидкости форсунками 6,7 и 8, а также при стекании пленки жидкости между лопатками завихрителей. При этом происходит интенсивное обновление поверхности контакта фаз и в отличие от насадочных башен, полностью исключается проскок газовой фазы вне зоны контакта фаз. На рис. 2.17 представлена технологическая схема абсорбции нитрозных газов под атмосферным давлением в каскаде вихревых абсорберов с нисходящим потоком фаз.

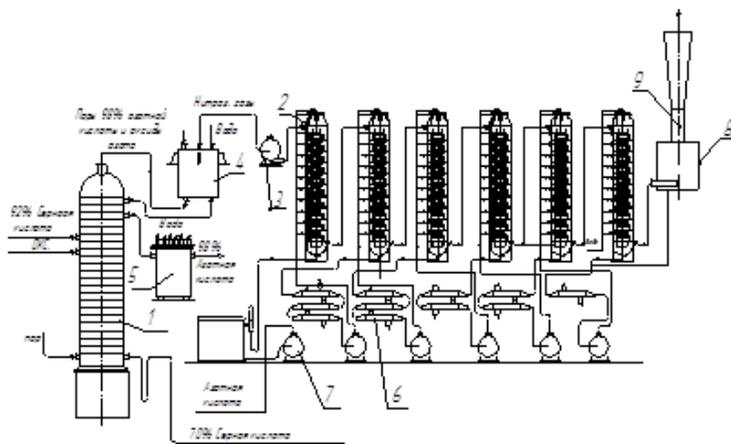


Рис.2.17. Схема технологического процесса абсорбции нитрозных газов в каскаде вихревых абсорберов с нисходящим потоком фаз:

- 1 – колонна денитрации; 2 – вихревой абсорбер с нисходящим способом взаимодействия фаз; 3 – газодувка; 4 – конденсатор; 5 – холодильник;
- 6,7 – насосы; 8 – сборник конденсата; 9 – труба

2.2. Разработка вихревого абсорбера нитрозных газов, работающего под повышенным давлением

Вихревой абсорбер нитрозных газов, работающий под давлением, разработан для абсорбции нитрозных газов процесса денитрации отработанных кислот. Поглощение нитрозных газов в вихревом абсорбере осуществляется под давлением 0,7 МПа. Вихревой абсорбер нитрозных газов состоит из двух последовательно соединенных аппаратов АБ – 1 и АБ – 2 , соединенных между собой газоходом (рис. 2.18).

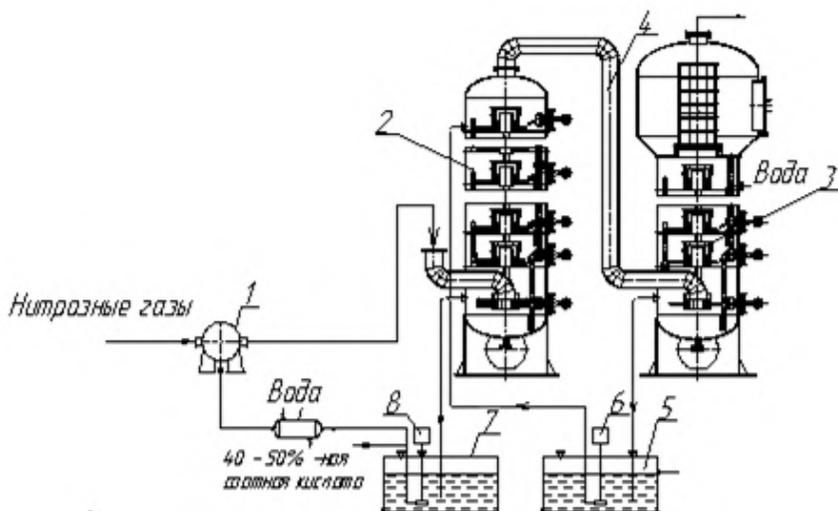


Рис. 2.18. Вихревой абсорбер нитрозных газов:

- 1 – жидкостно–кольцевой компрессор; 2 – вихревой абсорбер АБ – 1;
- 3 – вихревой абсорбер АБ – 2; 4 – газоход; 5 – промежуточная емкость;
- 6, 8 – насосы; 7 – емкость слабой 40 ÷ 50% - ной азотной кислоты;
- 9 – холодильник

Высота первого вихревого абсорбера (АБ-1) составляет 10,75 м, а высота второго абсорбера (АБ-2) – 11,4 м. Допускается размещение аппаратов друг над другом в виде единой колонны.

Нитрозные газы из стадии денитрации отработанных кислот подаются жидкостно-кольцевым компрессором в абсорбер АБ-1. Вода подается в абсорбер АБ-2. Азотная кислота, получаемая в результате поглощения оксидов азота в абсорбере АБ-2, стекает в промежуточную емкость 5, откуда насосом 6 перекачивается на верхнюю ступень абсорбера АБ-1. Продукционная 40–50% азотная кислота из абсорбера АБ-1 поступает в приемную емкость 7, откуда насосом 8 перекачивается в хранилище слабой азотной кислоты. Корпус жидкостно-кольцевого компрессора заполняется уплотнительной жидкостью – азотной кислотой – до оси вращения ротора. Нитрозный газ поступает в компрессор через конический распределитель, закрепленный на передней крышке компрессора. В самом компрессоре происходит абсорбция нитрозных газов азотной кислотой. Тепло нагрева циркулирующей уплотнительной жидкости – азотной кислоты снимается в холодильнике. Конструкция вихревого абсорбера АБ-1 представлена на рис. 2.19.

Вихревой абсорбер состоит из корпуса 1, эллиптического днища 2, 22 рабочих тарелок 3, на которых установлены вихревые контактные устройства 4, переточных труб 5, охлаждающих элементов 6, эллиптической крышки 7.

Нитрозные газы поступают в абсорбер через газоход 8, в основании которого установлено вихревое контактное устройство 9. В днище аппарата установлен патрубок 10 для слива кислоты. Газовый поток выходит из абсорбера через патрубок 11, расположенный на крышке абсорбера. В верхней части абсорбера установлен патрубок 12 для входа азотной кислоты в абсорбер, а в нижней части расположен патрубок 13 для выхода азотной кислоты из вихревого абсорбера.

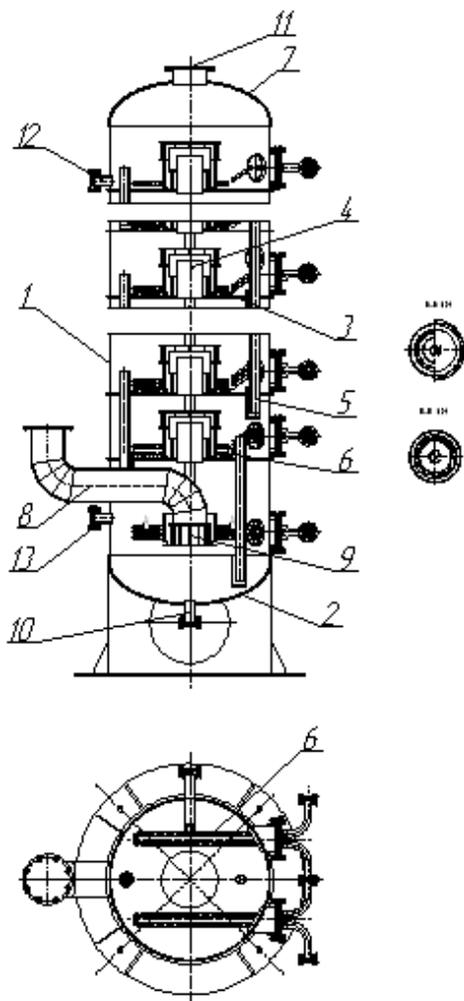


Рис. 2.19. Вихревой абсорбер нитрозных газов АБ-1:
 1 – корпус; 2 – днище; 3 – рабочие тарелки; 4,9 – вихревое контактное устройство; 5 – переливное устройство; 6 – охлаждающие элементы;
 7 – крышка; 8 – газоход; 10 – патрубок для опорожнения абсорбера;
 11 – патрубок выхода газов; 12 – патрубок входа азотной кислоты;
 13 – патрубок выхода слабой 40 – 50% азотной кислоты

Конструкция вихревого абсорбера АБ–2 представлена на рис. 2.20. Вихревой абсорбер состоит из корпуса 1, эллиптического днища 2, 18 рабочих тарелок 3, на которых установлены вихревые контактные устройства 4, переточных труб 5, охлаждающих элементов 6, брызгоуловительной ступени 7. Брызгоуловительная ступень выполнена диаметром 1500 мм, и состоит из конической 8, цилиндрической 9 частей и эллиптической крышки 10. В цилиндрической части расположен люк – лаз 11, а в центре тарелки 12 брызгоуловителя на патрубке 13 установлен рукавный фильтрующий элемент 14. Фильтрующий элемент состоит из металлического каркаса, на который между двумя слоями сеток намотан иглопробивной полипропиленовый волокнистый фильтрующий материал. Каркас фильтра в нижней части выполнен с фланцем. Фланцы патрубка и каркаса соединены болтовым соединением. Полипропиленовый фильтр обеспечивает эффективный улов тумана и брызг азотной кислоты из отходящих газов. Скорость фильтрации составляет 0,1–0,2 м/с. Уловленная на фильтре азотная кислота стекает через переливной патрубок 15 на нижележащую тарелку. Нитрозные газы поступают в абсорбер АБ–2 из абсорбера АБ–1 по газоходу 16, в основании которого установлено вихревое контактное устройство 17.

В днище аппарата установлен патрубок 18 для слива кислоты, служащий для опорожнения абсорбера. Газовый поток выходит из абсорбера через патрубок 19, расположенный на крышке абсорбера. В верхней части абсорбера установлен патрубок 20 для входа воды в абсорбер АБ–2, а в нижней части расположен патрубок 21 для выхода азотной кислоты из вихревого абсорбера. Вихревой абсорбер АБ–2 установлен на опору 22. Вихревые абсорберы АБ–1 и АБ–2 имеют на каждой тарелке сливные отверстия, служащие для опорожнения аппаратов во время проведения ремонтных работ.

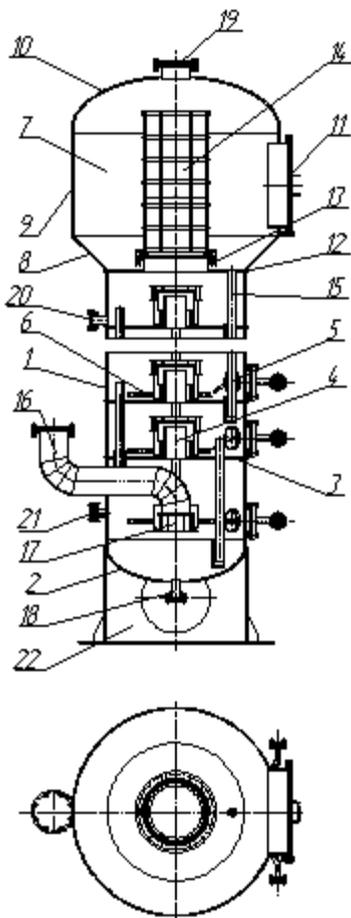


Рис. 2.20. Вихревой абсорбер нитрозных газов АБ-2:

1 – корпус; 2 – днище; 3 – рабочие тарелки; 4, 17 – вихревое контактное устройство; 5 – переливное устройство; 6 – охлаждающие элементы; 7 – брызгоуловительная ступень; 8 – конический переход; 9 – корпус брызгоуловителя; 10 – крышка; 11 – люк – лаз; 12 – тарелка; 13 – патрубок; 14 – рукавный фильтрующий элемент; 15 – перелив с брызгоуловителя; 16 – газоход; 18 – патрубок для опорожнения абсорбера; 19 – патрубок выхода газов; 20 – патрубок входа воды; 21 – патрубок выхода слабой азотной кислоты. 22 – опора

Принцип работы вихревого абсорбера нитрозных газов (рис. 2.18) заключается в противоточном режиме взаимодействия газового и жидкостного потоков. На каждой рабочей тарелке абсорберов АБ–1 и АБ–2 осуществляется прямоточное восходящее движение газа и жидкости. Нитрозные газы поступают по газоходу 8 в днище абсорбера АБ–1. Абсорбция нитрозных газов осуществляется водой, подаваемой на 18 – ую рабочую тарелку абсорбера АБ–2. При абсорбции нитрозных газов образуется азотная кислота, которая проходит через 18 тарелок абсорбера АБ–2 и стекает в промежуточную емкость 4, откуда насосом 5 перекачивается на верхнюю рабочую тарелку абсорбера АБ–1. Газовый поток проходит через абсорберы АБ–1 и АБ–2 и направляется в систему каталитического восстановления оксидов азота для последующей глубокой очистки. Продукционная слабая 45 – 50% азотная кислота через патрубок 13 из абсорбера АБ–1 поступает в приемную емкость.

Основным элементом абсорберов является рабочая ступень, на которой установлено вихревое контактное устройство (рис. 2.21). Абсорбция осуществляется в вихревых контактных устройствах, расположенных на тарелках 3. Вихревое контактное устройство состоит из тарелки 1, газового патрубка 2, завихрителя 3, на крышке которого установлен стакан с глухим верхним основанием 4, контактного патрубка 5 и сепаратора 6.

Завихритель выполнен в виде набора тангенциально установленных лопаток 7. Сепаратор представляет собой второй завихритель, состоящий из набора тангенциально расположенных лопаток 8. Контактный патрубок выполнен с прорезями 9 для входа жидкости в зону контакта газовой и жидкой фаз.

Жидкость поступает на тарелку из вышележащей ступени через переливное устройство, состоящего из трубы перелива и гидрозатвора. Жидкость входит через прорези контактного патрубка в пространство между газовым и контактным патрубками. Нитрозные газы проходят сначала вверх через газовый па-

трубок, а затем разворачиваются и проходят через щели завихрителя. При этом газовый поток захватывает жидкость и раскручивается вместе с жидкостью

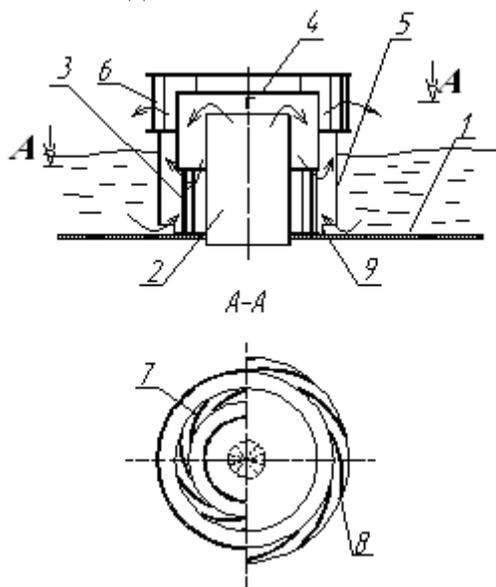


Рис. 2.21. Рабочая тарелка вихревого абсорбера нитрозных газов:
 1 – тарелка; 2 – газовый патрубок; 3 – завихритель; 4 – стакан с глухим верхним основанием; 5 – контактный патрубок; 6 – сепаратор; 7, 8 – лопатки завихрителя; 9 – прорезы для входа жидкости

Вращающийся высокотурбулизованный газожидкостной поток поднимается по внутренней стенке контактного патрубка и поступает в сепаратор. В сепараторе, газожидкостной поток проходит через щели завихрителя и выходит, вращаясь в пространство между рабочими тарелками. В этом пространстве в поле центробежных сил происходит отделение брызг жидкости от газового потока. Газовый поток поступает на вышележащую ступень, а жидкость стекает на рабочую тарелку. Далее жид-

кость через трубу перелива направляется на нижележащую тарелку.

Процесс абсорбции оксидов азота сопровождается с выделением тепла. Выделяющееся в процессе реакции тепло отводится оборотной водой, с температурой на входе не более 28°C , проходящей по змеевикам, Змеевики устанавливаются через люк – лазы. Вода поступает в змеевики под давлением $0,35\text{ МПа}$. При уменьшении давления воды ниже $0,3\text{ МПа}$ предусмотрена сигнализация. Площадь поверхности охлаждения змеевиков в абсорбере 713 м^2 . Змеевики выполнены из цельнотянутых труб. Охлаждающая вода при температуре не более 30°C после абсорбционной колонны направляется в кожухотрубные холодильники-конденсаторы.

Скорость газа в свободном сечении колонны $(0,32\div 0,35)\text{ м/с}$. Степень абсорбции окислов азота в колонне должна быть около $97,5\%$. Температура нитрозных газов поступающих в колонну не более 50°C .

Выходящий из абсорбционной колонны газ с объемной долей оксидов азота около $0,11\%$, направляется на стадию селективного каталитического восстановления оксидов азота.

2.3. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком

Во всех странах в процессе денитрации отработанных кислот отходящие газы выбрасываются в атмосферу. Необходимость разработки и внедрения на стадии денитрации отработанных кислот установки восстановления оксидов азота до современных санитарных норм является актуальной задачей.

Наибольшее распространение для очистки отходящих газов от оксидов азота получил способ селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком. Особенностью этого процесса является низкотемпературное взаимодействие

газа - восстановителя с оксидами азота на катализаторе. Наиболее распространенным восстановителем является аммиак. Помимо газообразного аммиака могут использоваться также аммиакообразующие реагенты: аммиачная вода, водный раствор карбамида. Аммиак или растворы аммиака смешивают с потоком горючего газа до попадания на слой катализатора.

Теоретические основы очистки газовых выбросов от смеси оксидов азота и азотной кислоты для условий производства нитратов целлюлозы описаны в монографии [67].

Сущность селективного каталитического восстановления NO_x до молекулярного азота заключается в том, что аммиак при определенных условиях взаимодействует с оксидами азота с образованием нейтральных компонентов в виде азота и паров воды:

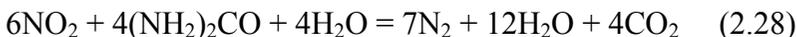
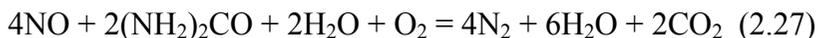


Однако в зависимости от типа катализатора и температуры протекания и других реакций:



Аммиак по токсичности сопоставим с NO_x : $\text{ПДК}_{\text{NH}_3} = 20 \text{ мг/м}^3$, $\text{ПДК}_{\text{NO}_x} = 5 \text{ мг/м}^3$.

Если используется в качестве восстановителя водный раствор карбамида, то восстановление происходит по реакциям:



Следует отметить, что процесс восстановления оксидов азота является гетерогенным процессом. Гетерогенные процессы отличаются тем, что протекают на границе раздела двух фаз. Математическое описание гетерогенных процессов намного сложнее, чем гомогенных. Эти сложности связаны со многими факторами.

Стадии гетерогенного процесса СКВ оксидов азота состоят из макростадий (массоперенос) и микростадий (адсорбция и собственно химическая реакция). Макростадии описываются физическими законами переноса вещества (например, закон Фика). Микростадии подчиняются законам адсорбции и уравнениям химической кинетики, адаптированным к условиям гетерогенных реакций.

Механизм селективного каталитического восстановления оксидов азота можно представить в виде последовательно протекающих стадий:

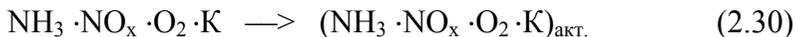
1. Смешение отходящих газов содержащих оксиды азота с восстановителем – аммиаком.

2. Диффузия смеси оксидов азота, аммиака и кислорода в газовой фазе к поверхности катализатора.

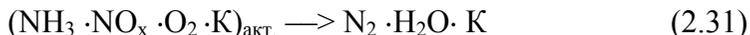
2. Адсорбция смеси оксидов азота, аммиака и кислорода на поверхности катализатора с образованием некоторого промежуточного соединения:



3. Активация адсорбированного состояния:



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов химических реакций:



5. Десорбция продуктов реакций с поверхности катализатора.

6. Диффузия продуктов реакций от поверхности катализатора.

Процесс восстановления оксидов азота может протекать как в диффузионной, так и в кинетической области в зависимости от соотношения скорости диффузии и скорости химической реакции.

Молекула аммиака диффундирует к катализатору быстрее молекулы оксида азота, так как ее размер меньше. На поверхности катализатора адсорбируется NO, O₂ и NH₃. Скорость диффузии NO из объема газа к поверхности описывается уравнением

$$Q_{\text{NO}} = \beta_r \cdot F \cdot ([\text{NO}]^V - [\text{NO}]^F), \quad (2.32)$$

где: $[\text{NO}]^V$, $[\text{NO}]^F$ – концентрация оксида азота в объеме газа и непосредственно около поверхности контакта фаз соответственно.

Если реакция идет на поверхности катализатора, тогда:

$$Q_{\text{NO}} = k \cdot F \cdot [\text{NO}]^{\text{FF}}, \quad (2.33)$$

где: $[\text{NO}]^{\text{FF}}$ – концентрация оксида азота, адсорбированного поверхностью катализатора.

Приравнявая последние два уравнения, получим следующее выражение для константы скорости химической реакции:

$$k = \beta_r \frac{[\text{NO}] - [\text{NO}]^F}{[\text{NO}]^{FF}}. \quad (2.34)$$

Выражение (2.34) показывает, что величина константы скорости химической реакции восстановления оксидов азота зависит от скорости диффузии оксида азота в газовой фазе. При высокой турбулентности газового потока величина коэффициента массоотдачи в газовой фазе β_g стремится к максимальному значению. При этом процесс переходит в кинетическую область.

Увеличение скорости газового потока приводит к увеличению силы трения газового потока и увеличению гидравлического сопротивления слоя катализатора. В литературе известно выражение, по которому определяют площадь поверхности слоя зернистого (гранулированного) материала по гидравлическому сопротивлению слоя [88]:

$$F = \left(3,24 \cdot 10^{-6} \frac{V_0}{\gamma} + \frac{0,24 \cdot \xi \cdot \Delta P}{\gamma \cdot H \cdot \rho \cdot V_0} \right) - 18 \cdot 10^3 \frac{V_0}{\gamma}, \quad (2.35)$$

где F – удельная площадь поверхности катализатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$,
 V_0 – скорость газового потока, отнесенная к сечению реактора, $\text{м}/\text{с}$; γ – коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$;
 ξ – порозность слоя, $\text{м}^3/\text{м}^2$; H – высота слоя катализатора, м ;
 ρ – плотность газовой фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Известно, что гранулированные катализаторы обладают высокоразвитой площадью поверхности контакта фаз. Недостатком гранулированных катализаторов является склонность к засорению пылью. Сотовые катализаторы не засоряются пылью и являются перспективными для очистки запыленных газов. Однако сотовые катализаторы значительно дороже гранулированных.

Исследование показало, что высокая эффективность очистки газов от оксидов азота на железохромоксидном катализаторе достигается при температуре 300-350°C. При этой температуре наблюдается максимум эффективности. До экстремума эффективности линия рис. 2.22 характеризует основной процесс восстановления оксида азота по реакции (2.21). После экстремума начинается образование оксида азота из аммиака по реакции (2.26). В литературе принято считать, что процесс каталитической очистки газов от оксидов азота аммиаком протекает селек-

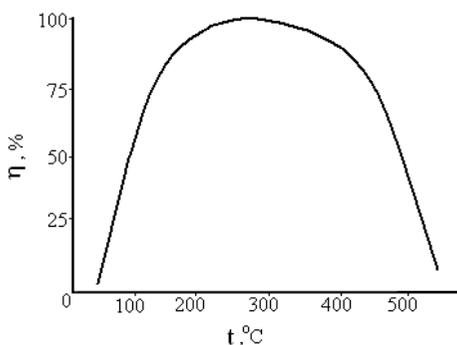


Рис. 2.22. Зависимость эффективности процесса каталитической очистки газа от оксида азота аммиаком на гранулированном железохромоксидном катализаторе от температуры

тивно без участия кислорода. Поэтому в литературе закрепилось понятие «селективный каталитический процесс» или «селективный каталитический реактор» [90]. Однако это не совсем правильно. Кривая рис. 2.23 показывает, что кислород необходим. При полном отсутствии кислорода реакция восстановления NO практически не идет. Следует отметить, что нежелательная реакция

окисления аммиака (2.26) протекает на любом из известных катализаторов. Величина энергии активации реакции (2.21) отличается от величины энергии активации реакции (2.26). Это означает, что, изменяя состав катализатора, можно изменять скорость протекания этих реакций и перемещать максимум эффективности газоочистки в сторону большей или меньшей температуры.

Следует отметить, что при каталитической очистке газов от оксидов азота не весь аммиак реагирует по упомянутым реакциям (2.21) и (2.26).

Некоторая доля аммиака превращается в азот и водород. Водород в свою очередь реагирует с кислородом, образуя пары воды:



Без катализатора аммиак так же быстро реагирует с оксидами азота с образованием нейтральных продуктов, но при высокой температуре [91].

Выполненное нами экспериментальное исследование показало, что гомогенная реакция при температуре 950°C завершается практически за одну секунду.

Зависимость константы скорости гомогенной реакции от температуры имеет вид:

$$\ln k = 31,7 - \frac{27500}{RT} \quad (2.37)$$

Анализ данных табл. 2.2 показывает, что при сравнении различных катализаторов низкотемпературного процесса восстановления оксидов азота наиболее эффективными являются железистые и железохромовые катализаторы.

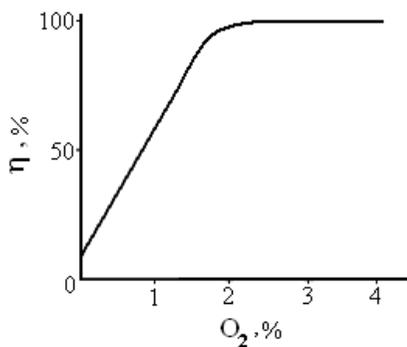


Рис.2.23. Влияние концентрации кислорода на эффективность процесса каталитической очистки газов от оксида азота на гранулированном железохромовом катализаторе при температуре 350°C

Таблица 2.2

Зависимость константы скорости процесса каталитического восстановления оксидов азота аммиаком до нейтральных компонентов по реакции $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ для различных катализаторов

Наименование катализатора	Зависимость константы скорости процесса от температуры, с^{-1}
Алюмованадиевый гранулированный катализатор типа АВК-10	$\ln k = 6,617 - \frac{12560}{RT}$
Гранулированный катализатор типа Al_2O_3	$\ln k = 7,62 - \frac{26233}{RT}$
Мелкая стружка из Ст 3 $F=1500 \text{ м}^2 / \text{м}^3$	$\ln k = 4,725 - \frac{7314}{RT}$
Железохромоксидный гранулированный катализатор	$\ln k = 8,299 - \frac{22105}{RT}$

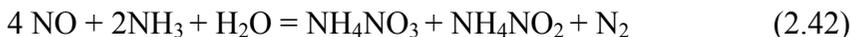
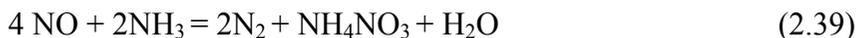
Соответствующая температурная зависимость константы скорости нежелательного процесса по реакции 2.26 для различных катализаторов представлена в табл. 2.3.

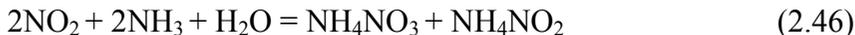
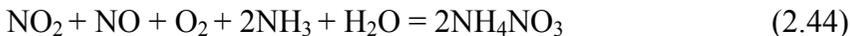
Таблица 2.3

Зависимость константы скорости процесса каталитического окисления аммиака с образованием оксидов азота по реакции $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ для различных катализаторов

Наименование катализатора	Зависимость константы скорости процесса от температуры, с^{-1}
Алюмованадиевый гранулированный катализатор типа АВК-10	$\ln k = 1,701 - \frac{1480}{RT}$
Мелкая стружка из Ст 3. $F = 1500 \text{ м}^2/\text{м}^3$	$\ln k = 2,303 - \frac{2097}{RT}$

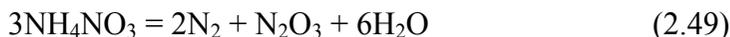
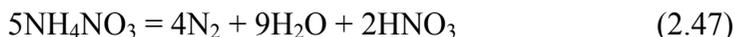
Кроме нежелательной реакции образования оксидов азота из аммиака при каталитическом восстановлении оксидов азота могут протекать дополнительные нежелательные реакции образования аммонийных солей:





Аммонийные соли забивают поры катализатора. Поэтому необходимо стремиться к тому, чтобы образующиеся аммонийные соли быстро разлагались и не накапливались. Из числа наиболее эффективных катализаторов для разложения нитрата аммония является разработанный железохромоксидный катализатор.

Разложение нитрата аммония происходит по реакциям:



Скорость реакции разложения нитрата аммония описывается уравнением [92]

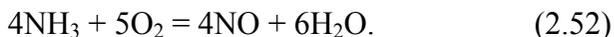
$$-\frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dt} = k[\text{NH}_4\text{NO}_3] \quad (2.50)$$

При отсутствии катализатора зависимость константы скорости разложения нитрата аммония от температуры описывается уравнением [93]

$$\ln k = 31,8 - \frac{4867}{RT} \quad (2.51)$$

Высокая эффективность железохромоксидного катализатора для очистки отходящих газов от оксидов азота объясняется тем, что на данном катализаторе быстро протекает реакция восстановления оксидов азота аммиаком (2.21), эффективно протекает реакция окисления аммиака до нейтральных продуктов (2.25) и медленно протекает нежелательная реакция окисления аммиака до оксидов азота (2.24, 2.26).

В этой связи необходимо проводить процесс катализа в таком режиме, при котором аммиак на катализаторе как можно меньше превращается в оксиды азота по нежелательной реакции



В условиях повышенных выбросов аммиака также желательно, чтобы протекала реакция



Экспериментальное исследование показало, что на катализаторе на основе стружки из углеродистой стали и на железоксидном катализаторе при низкотемпературном окислении аммиака преимущественно протекает реакция (2.53). Доля нежелательной реакции (2.52) составляет менее 20%.

Для оптимизации процесса газоочистки в промышленных условиях создана установка, схема которой представлена на рис. 2.24. Установка испытывалась при расходе газа до 3 тыс.м³/ч.

В табл. 2.4 представлены диапазоны изменения параметров. Основными факторами варьирования выбраны следующие параметры: температура (X_1), °С; концентрация оксидов азота на входе в реактор (X_2), % об.; концентрация аммиака на входе в реактор (X_3), % об. и объемная скорость газа (X_4) ч⁻¹. В качестве выходного параметра принята суммарная концентрация оксидов азота после восстановления (Y), % об.

Значения диапазонов выбраны на основании ранее проведенных исследований. По методу ротатбельного планирования поставлен эксперимент 2⁴.

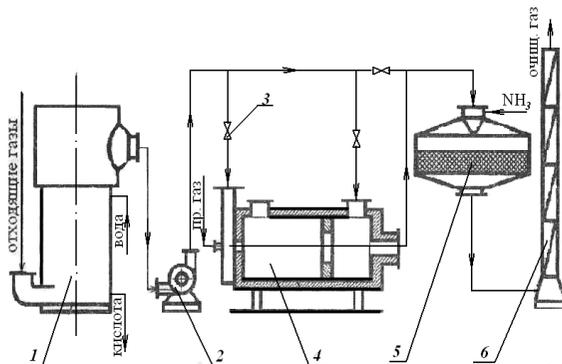


Рис. 2.24. Схема опытно-промышленной установки селективного каталитического восстановления оксидов азота в условиях денитрации отработанных кислот: 1 - вихревой абсорбер с волокнистым фильтром; 2 - газодувка; 3 - задвижка; 4 - топка; 5 - реактор; 6 - труба выброса газов

Таблица 2.4

Диапазоны изменения параметров

Фактор	Значения параметров для эксперимента на катализаторе АВК-10				
	Звездная точка	Нижний уровень	Центр плана	Верхний уровень	Звездная точка
X ₁	200	225	250	275	300
X ₂	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
X ₃	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
X ₄	2000	3000	4000	5000	6000

В итоге, для катализатора АВК-10 было получено уравнение регрессии, которое адекватно описывает эксперимент при 5 %-ном уровне значимости ($P = 0,95$):

$$Y = 0,483 \cdot 10^{-4} X_1 + 0,144 X_2 - 0,0663 X_3 + 0,21 \cdot 10^{-5} \cdot X_4 - 1,0575 X_2 X_3 + 0,46 X_2^2 + 0,4497 X_3^2 + 0,0227 \quad (2.54)$$

Следует отметить, что при температуре газов в реакторе менее 220°C наблюдается образование солей нитрата аммония. Соли нитрата аммония закрывают активную поверхность катализатора, и эффективность восстановления оксидов азота падает. При температуре более 250°C образование солей практически не наблюдается в лабораторных и промышленных условиях. В этой связи при оптимизации в качестве ограничения приняты температура 250°C и концентрация оксидов азота на выходе 0,01%. Результаты оптимизации процесса сведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Результаты оптимизации селективного каталитического восстановления оксидов азота процесса денитрации обработанных кислот на катализаторе АВК – 10

Наименование параметров	Значение оптимального параметра на катализаторе АВК-10
Температура, °С	250
Предельная концентрация оксидов азота на входе в реактор, % об.	0,200
Соответствующая концентрация аммиака на входе в реактор, % об.	0,289
Предельная пропускная способность по газу, (м ³ /ч)/м ³ или л/ч	4000

На рис. 2.25 представлена обобщенная зависимость значений критерия Эйлера от числа Рейнольдса для различных гранулированных катализаторов.

В табл. 2.6 представлены для сравнения расчетные и экспериментальные значения основных характеристик исследованного гранулированного катализатора АВК-10.

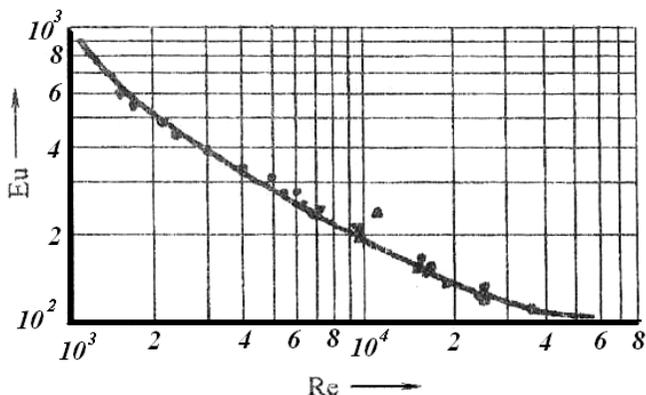


Рис. 2.25 Зависимость значений Эйлера от изменения числа Рейнольдса для различных катализаторов

Таблица 2.6

Расчетные и экспериментальные значения характеристик катализатора АВК-10

$d_{ср.з}$	$L_{ср.з}$	ζ	$\frac{D_a}{d_{\text{ч}}}$	Насыпная масса катализатора, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /м ³	
					Эксперимент	Расчет по уравнению (2.35)
4,8	11,2	0,415	12	550	503	512

Испытание катализатора АВК-10 в промышленных условиях очистки газовых выбросов процесса денитрации отработанных кислот показало, что он относительно быстро изнашивается. Пыль катализатора АВК-10 токсична. Известный катализатор АВК-10 не обеспечивает достаточно эффективную очистку аварийных газовых выбросов, в которых кроме оксидов азота содержится большое количество паров и тумана азотной кислоты. Применение в качестве катализатора стружки углеродистой стали подтвердило принципиальную возможность замены катализатора АВК-10 на дешевый катализатор, взятый из отходов механических производств. В качестве катализатора на стальной стружке выступает слой ржавчины в виде Fe_2O_3 .

Анализ сравнительной эффективности катализаторов восстановления оксидов азота показывает, что с учетом разложения нитратных солей катализаторы на основе оксидов железа являются наиболее перспективными. Выпускаемые промышленностью железные катализаторы представляют собой таблетки из прессованных оксидов железа.

Ряд активности оксидов металлов по восстановлению оксидов азота выглядит следующим образом [94,95]:



Оксиды железа всегда будут образовываться самопроизвольно на железе. Концентрация кислорода в отходящих газах процесса денитрации, с учетом подачи свежего воздуха, достигает 20%. В этой связи нами был проведен эксперимент по определению сравнительной эффективности оксидов железа на стандартном носителе и эффективности стружки из углеродистой стали. При этом мы ставили перед собой задачу определить справедливость предложенного авторами работы [95,96] ряда активности катализаторов из оксидов металлов и проверить гипотезу о высокой эффективности стружки из углеродистой стали. В каче-

стве носителя катализатора использовался активированный оксид алюминия, имеющий следующие характеристики: удельная поверхность $185 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $0,437 \text{ см}^3/\text{г}$. Катализаторы готовились в виде растворов и наносились на поверхность носителя по общепринятой методике [94]. Катализатор из углеродистой стали представлял собой стружку из стали (Ст.3). Стружка предварительно обезжиривалась прокаливанием, а затем замачивалась в воде для образования на поверхности стружки слоя катализатора из оксидов железа.

Испытания проводились в кварцевом реакторе диаметром 35 и длиной 300 мм при следующих условиях: концентрация оксидов азота на входе 0,1% об., объемная скорость газа 15000 ч^{-1} , носитель газа - воздух, избыток аммиака превышал стехиометрическое значение на 40%, давление - атмосферное. Нагрев газов производился через стенку с помощью электрических спиралей. Температура газа определялась на входе и выходе с помощью стеклянных термометров. Анализ газов на раздельное содержание оксидов азота осуществлялся спектрофотометрически. Разработанные методики экспресс - анализа представлены в работе [96].

Кривые рис. 2.26 показывают, что простейший катализатор на основе стружки из углеродистой стали позволяет даже уменьшить высоту слоя, по сравнению с катализатором АВК-10. На рис. 2.27 представлены экспериментальные кривые зависимости степени очистки отходящих газов от температуры на различных катализаторах. Анализ кривых рис. 2.28 показывает, что все катализаторы имеют экстремум эффективности при определенной температуре. Максимальной эффективностью обладают катализаторы на основе оксидов железа.

Анализ активности исследованных катализаторов показывает, что катализатор на основе стружки из углеродистой стали является высокоэффективным катализатором и не уступает катализаторам на основе Fe_2O_3 .

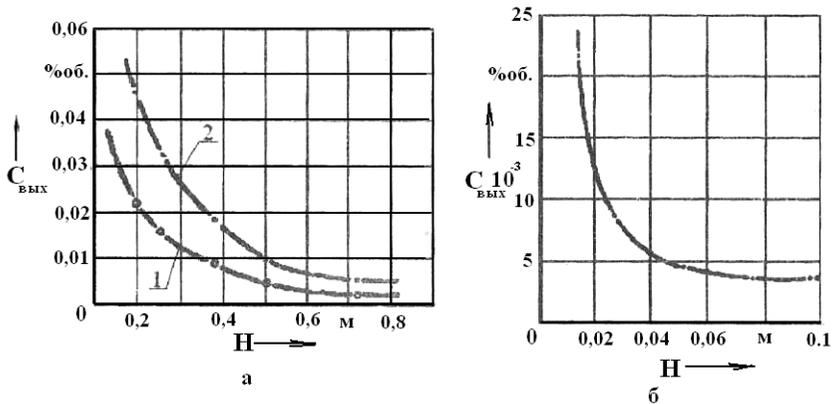


Рис. 2.26 Сравнение эффективности катализатора АВК-10 (а) и нового катализатора на основе стружки из Ст.3 (б) в зависимости от высоты слоя катализатора. Значения скорости газа для катализатора АВК-10: 1-0,25; 2 - 0,5 м/с; соответствующее значение скорости для Ст.3 - 0,7 м/с

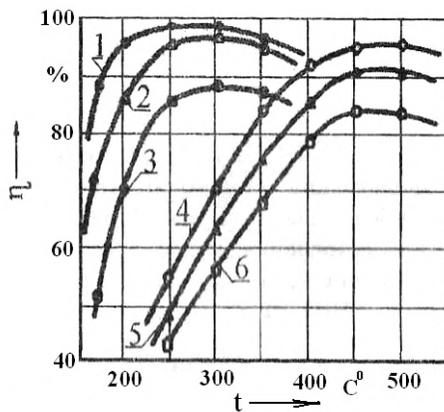


Рис. 2.27 Сравнительная эффективность различных катализаторов: 1 - Fe₂O₃; 2 - V₂O₅; 3 - Ni₂O₃; 4 - Ст.3; 5 - чугун; 6 - сталь X18H10T

Каталитическая активность исследованных катализаторов может быть записана в виде следующих рядов:

- для металлического носителя - Ст. 3, чугун, сталь X18H10T;
- для носителей из активированного оксида алюминия (стандартный носитель) - $Fe_2O_3 > V_2O_5 > Ni_2O_3$.

Новый катализатор на основе стружки из углеродистой стали является самым дешевым и нетоксичным [97].

На рис. 2.28 представлены кривые зависимости степени восстановления оксидов азота от скорости газа в реакторе при одинаковом времени контакта фаз. Кривые приводятся для АВК-10 и стружки из углеродистой стали.

Анализ кривых (рис. 2.28, 2.29) показывает, что катализатор на основе стружки из Ст.3 работает при более высокой скорости газа. Для катализатора АВК-10, работающего при температуре $250^{\circ}C$, реакция окисления аммиака практически не протекает. В то же время для катализатора из Ст.3 реакцией окисления аммиака пренебрегать нельзя.

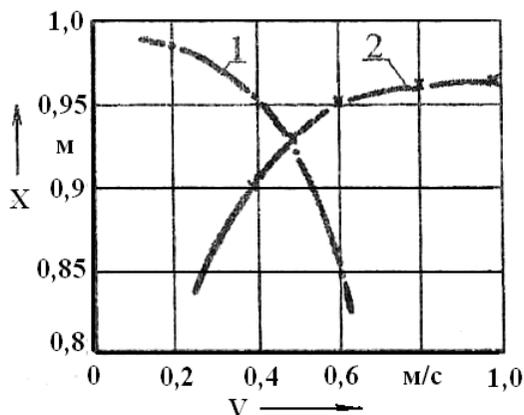


Рис. 2.28 Влияние скорости фильтрации газового потока через слой катализатора на эффективность восстановления оксидов азота при постоянном времени контакта фаз: 1 - АВК -10; 2 - стружка из Ст. 3

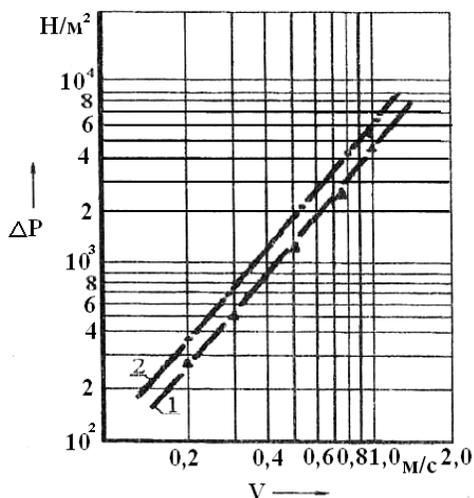


Рис. 2.29 Сравнение зависимости гидравлического сопротивления катализаторов от скорости газа при одинаковой высоте слоя катализатора: 1 - стружка на основе Ст.3; 2 - АВК 10

Область максимальной эффективности катализатора из Ст.3 ожидается при температуре 400-500°C (см. рис. 2.27). Однако при этой температуре начинает проявляться реакция окисления аммиака, что налагает определенные требования на время пребывания газа, равномерность смешения газов, конструкцию реактора (рис. 2.30).

Закономерности кинетики скорости реакций для разных катализаторов оказались подобными. Это реакции первого порядка. Зависимость константы скорости селективного восстановления оксидов азота от температуры для стружечного катализатора имеет вид:

$$\lg k = 4,725 - \frac{7314}{RT} \quad (2.56)$$

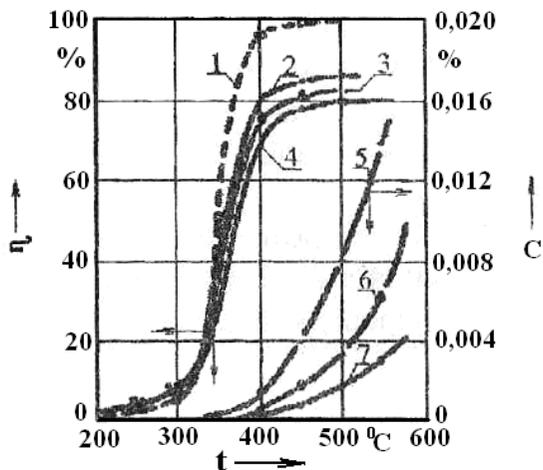


Рис. 2.30 Зависимость эффективности окисления аммиака от температуры на железном катализаторе: 1 - данные работы О.Н. Кулиша по реакции 2.21 с катализатором на железной основе; 2,3,4 - данные нашего эксперимента по реакции (2.25); 5,6,7-данные нашего эксперимента по реакции (2.26)

Соответственно зависимость константы скорости окисления аммиака от температуры равна:

$$\lg k = 2,303 - \frac{2097}{RT} \quad (2.57)$$

Исследованная стружка бралась из отходов производства после обработки углеродистых сталей на токарных станках. Параметры исследованной стружки представлены в табл. 2.7.

В промышленных условиях на пилотной установке в ФКП «Казанский пороховой завод» дополнительно проверялась эффективность стружечного катализатора из Ст.3 [98]. С целью поиска максимальной пропускной способности катализатора по газу по методу рототабельного планирования эксперимента был

поставлен эксперимент 2⁴. Значения параметров эксперимента представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.7

Параметры исследованной стружки

Катализатор	d _{ср}	L _{ср}	ξ	$\frac{D_{ап}}{d_{ч.к.}}$	Насыпная масса, кг/м ³	Поверхность, м ² /м ³	
						Эксперимент	Расчет
Стружка из Ст. 3	2,1x 0,5	5,2	0,71	15	2300	1508	1490

Таблица 2.8

Определение пропускной способности по газу катализатора из Ст.3

Фактор	Значения параметров				
	Звездная точка	Нижний уровень	Центр плана	Верхний уровень	Звездная точка
X ₁ , °C	400	425	450	475	500
X ₂ , % об.	0,05	0,10	0,15	0,20	0,20
X ₃ , % об.	0,07	0,14	0,21	0,28	0,35
X ₄ , м ³ /м ³ -ч	10000	20000	30000	40000	50000

При 5%-ном уровне значимости ($P = 0,95$) полученное уравнение регрессии адекватно описывает результаты испытаний:

$$Y_{Ст.3} = 10^{-3}(463,95 - 1,66 \cdot X_1 - 21,28 \cdot X_2 - 216,04 \cdot X_3 - 0,0019 \cdot X_4 - 0,003X_2 \cdot X_4 - 0,0028X_3 \cdot X_4 + 0,0017X_1^2 + 632X_2^2 + 6,29X_3^2 + 0,0395 \cdot 10^{-6} X_4^2) \quad (2.58)$$

На стружечном катализаторе из Ст.3 концентрация оксидов азота в газовом выбросе, равная 0,01%, обеспечивается при следующей совокупности параметров (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Совокупность параметров, обеспечивающих на стружечном катализаторе выброс NO_x , равный 0,01%

Наименование параметров	Значение оптимального параметра на стружечном катализаторе из Ст.3
Температура, °С	480
Предельная концентрация оксидов азота на входе в реактор, % об.	0,175
Соответствующая концентрация аммиака на входе в реактор, % об.	0,225
Предельная пропускная способность реактора по газу, $(m^3/ч)/m^3$ или 1/ч	40705

Данные таблицы показывают, что новый катализатор обладает высокой пропускной способностью по газу. При равной эффективности газоочистки по сравнению с катализатором АВК-10 его пропускная способность по газу в 10 раз больше. Кроме того, новый катализатор работает при более высокой температуре, дополнительно ускоряет разложение NH_4NO_3

(см. табл. 2.7), что позволит предотвратить образование нитратных солей в реакторе.

В процессе поиска высокоэффективного композиционного катализатора, обеспечивающего не только восстановление оксидов азота, но и ускорение разложения NH_4NO_3 , нами был принят катализатор типа К-16.

В составе катализатора К-16 содержится преимущественно Fe_2O_3 и Cr_2O_3 . Каждый из компонентов ускоряет разложение NH_4NO_3 . Катализатор К-16 применяется в настоящее время на заводах синтетического каучука в производстве дивинила для ускорения процессов дегидрирования. Проверка эффективности катализатора в процессе селективного восстановления оксидов азота и разложения нитрит-нитратных солей показала, что соли на катализаторе К-16 не образуются, а степень очистки отходящих газов удовлетворяет современным стандартным нормам. Зависимость константы скорости восстановления оксидов азота от температуры на катализаторе К-16 имеет вид:

$$\ln k = 8,299 - \frac{22105}{RT} \quad (2.59)$$

В общем виде механизм процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота на любом из исследованных катализаторов включает три основных стадии: 1) адсорбцию исходных веществ из газовой фазы; 2) химическое превращение компонентов на катализаторе; 3) десорбцию нейтральных компонентов с поверхности катализатора в газовую фазу. Схема процесса в общем виде представлена на рис. 2.31. В присутствии аммиака пары азотной кислоты менее чем за 0,01 с превращаются в нитрат аммония. При увеличении концентрации нитрата аммония в газовой фазе повышается его адсорбция поверхностью катализатора. Однако адсорбционные способности имеют определенный предел, который в общем виде иллюстрируется на рис. 2.32.

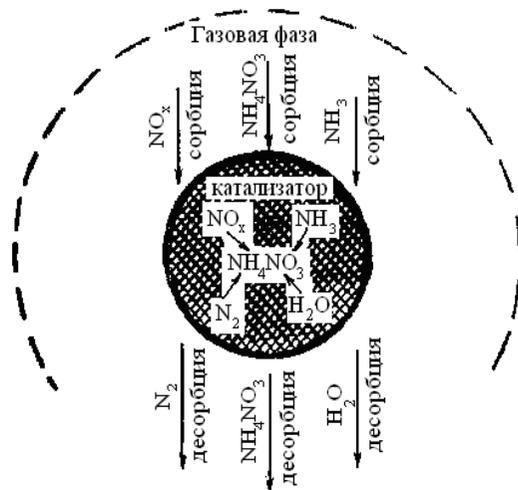


Рис. 2.31. Схема механизма процесса селективного восстановления оксидов азота в присутствии аммиака на частице катализатора

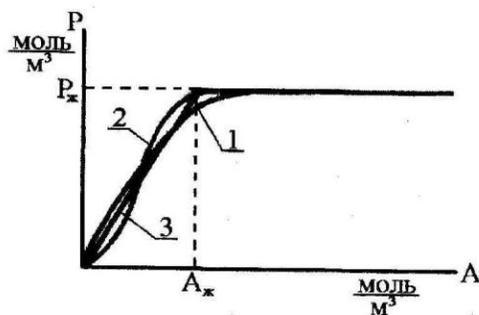


Рис. 2.32. Зависимость концентрации нитрата аммония, адсорбированного поверхностью катализатора от его концентрации в газе: 1 – изотерма Ленгмюра; 2 – изотерма Фрейндлиха; 3 – аппроксимация изотермы сорбции ломаной линией

Без введения в газовую фазу аммиака пары азотной кислоты частично разлагаются на катализаторе. Степень полноты разложения азотной кислоты до оксидов азота повышается как с ростом

температуры, так и с увеличением толщины слоя катализатора. Экспериментальные кривые, иллюстрирующие этот процесс, представлены на рис. 2.33.

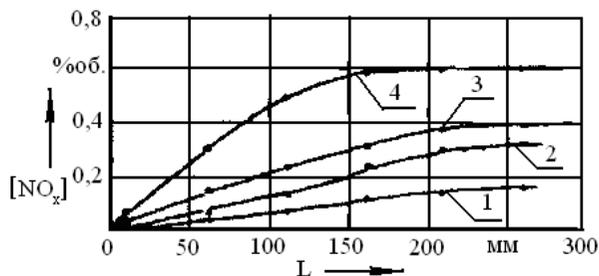


Рис. 2.33. Образование оксида азота из паров азотной кислоты по мере движения газа через слой катализатора при разной температуре: 1 - 220; 2 - 240; 3 - 270; 4 - 360°C

Поэтому в промышленных условиях при отключении подачи аммиака в реактор концентрация оксидов азота после реактора может быть больше, чем до реактора. Очевидно, что химическое взаимодействие паров азотной кислоты и оксидов азота протекает с аммиаком не только на катализаторе, но и в газовой фазе. Механизм процесса в общем виде должен предусматривать сорбцию не только NO_x , NH_3 , но и солей нитрата аммония, образованных в газе до катализатора. На поверхности катализатора в результате сорбции образуется промежуточный адсорбированный комплекс $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{\text{АДС}}$, который разлагается на катализаторе с образованием нейтральных компонентов и воды. В связи с возможностью нитрата аммония возгоняться без разложения механизм процесса должен учитывать десорбцию и самого нитрата аммония.

В общем виде нестационарный процесс селективного восстановления оксидов азота описывается уравнением

$$\frac{d \text{NO}_x}{d\tau} = U \frac{d \text{NO}_x}{dz} + k_1 \text{NO}_x \cdot S_{\text{NH}_3} \quad (2.60)$$

где U - скорость газового потока; k_1 - константа скорости реакции взаимодействия оксидов азота и аммиака; $[\text{NO}]_x$ - концентрация оксидов азота; S_{NH_3} - доля поверхности катализатора, занятая аммиаком.

В то же время нестационарный процесс сорбции и десорбции нитрата аммония описывается зависимостями

$$\frac{d \text{NH}_4\text{NO}_3}{d\tau} = U \frac{d \text{NH}_4\text{NO}_3}{dz} - J_{\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ адс}} \quad (2.61)$$

$$\frac{d \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ адс}}{d\tau} = \beta \cdot k_1 \text{NO}_x \cdot S_x - k \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ адс} + J_{(\text{NH}_4\text{NO}_3) \text{ адс}} \quad (2.62)$$

где NH_4NO_3 , $[\text{NH}_4\text{NO}_3]_{\text{адс}}$ - концентрация нитрата аммония в свободном состоянии и в виде адсорбированного комплекса соответственно; J - результирующий поток сорбции и десорбции продукта реакции разложения нитрата аммония; β - стехиометрическое соотношение аммиака и нитрата аммония; k - коэффициент.

В стационарных условиях установившегося процесса изменение концентрации компонентов во времени не происходит и уравнения (2.60-2.62) можно переписать в виде

$$U \frac{d \text{NO}_x}{dz} = -k_1 \text{NO}_x \cdot S_{\text{NH}_3} \quad (2.63)$$

$$U \frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dz} = - J_{(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{\text{АДС}}} \quad , \quad (2.64)$$

$$k[\text{NH}_4\text{NO}_3]_{\text{АДС}} - \beta \cdot k_1[\text{NO}]_x \cdot S_{\text{NH}_3} = J_{(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{\text{АДС}}} \quad . \quad (2.65)$$

Сложение уравнений (2.64) и (2.65) дает одно уравнение. Поэтому для рассмотрения остается только два уравнения: уравнение распределения концентрации оксидов азота по толщине слоя катализатора и соответствующее уравнение распределения концентрации нитрата аммония по толщине слоя катализатора:

$$U \frac{d \text{NO}_x}{dz} = - k_1 \text{NO}_x \cdot S_{\text{NH}_3} \quad (2.66)$$

$$U \frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dz} = \beta \cdot k_1[\text{NO}]_x \cdot S_{\text{NH}_3} - k[\text{NH}_4\text{NO}_3]_{\text{АДС}} \quad (2.67)$$

По данным уравнениям можно определить поле распределения концентрации основных компонентов внутри слоя катализатора и увидеть разные режимы работы слоев катализатора.

Для упрощения уравнений (2.66, 2.67) введем следующие обозначения:

$$[\text{NO}]_x = C; [\text{NH}_4\text{NO}_3] = A, [\text{NH}_4\text{NO}_3]_{\text{АДС}} = P$$

Введем понятие средней емкости поверхности катализатора по NH_4NO_3 :

$$K_p = \frac{P}{S_p}$$

В стационарном процессе активная поверхность катализатора занята адсорбированным аммиаком и адсорбированным нитратом аммония, т. е. их общая поверхность

$$S = S_{\text{NH}_3} + S_p \quad (2.68)$$

При накоплении солей нитрата аммония вся поверхность катализатора может покрыться солями. В этих условиях $S_p = S$. Введем понятие P^* , характеризующее предельную концентрацию солей на поверхности катализатора в условиях равновесия с газовой фазой.

При введенных обозначениях система уравнений (2.66) и (2.67) имеет вид:

$$U \frac{dC}{dz} = -k_1 \cdot C \cdot S \cdot \left(1 - \frac{P}{P^*}\right) \quad (2.69)$$

$$U \frac{dA}{dz} = -\beta \cdot \frac{dC}{d\tau} - k \cdot P \quad (2.70)$$

Учитывая равенство:

$$dz = U \cdot d\tau \quad (2.71)$$

система уравнений (2.69, 2.70) запишется в виде:

$$\frac{dC}{d\tau} = -k_1 \cdot S \cdot C \cdot \left(1 - \frac{P}{P^*}\right) \quad (2.72)$$

$$\frac{dA}{dz} = -\beta \cdot \frac{dC}{d\tau} - k \cdot P \quad (2.73)$$

Накопление солей нитрата аммония (А) (рис. 2.32) на поверхности катализатора до предельной концентрации (Р) происходит постепенно в зависимости от равновесной концентрации аммиака в газе:

При $A \leq A^*$, $P = \frac{P^*}{A}$ или $P = k_{\Gamma} \cdot A$

при $A > A^*$, $P = P^*$

при $P \ll P^*$ система уравнений (2.72, 2.73) упрощается:

$$C^* = -k_1 \cdot S \cdot C \quad (2.74)$$

$$P^* = -k_1 \cdot (-\beta \cdot C^* - k \cdot P) \quad (2.75)$$

Решением уравнений (2.74) и (2.75) является следующее:

$$C_{(\tau)} = C_{(0)} \exp(-k_1 \cdot S \cdot \tau) \quad (2.76)$$

$$P_{\tau} = P_0 \exp -k \cdot k_{\bar{A}} \cdot \tau + \frac{\beta \cdot k_{\bar{A}} \cdot k_1 \cdot S \cdot C_{(0)}}{k_1 \cdot S - k \cdot k_{\bar{A}}} \left[\exp -k_1 \cdot k_{\bar{A}} \cdot \tau - \exp -k_1 \cdot S \cdot \tau \right] \quad (2.77)$$

Решение уравнения (2.77) имеет смысл при $k \cdot k_{\Gamma} \neq k_1 \cdot S$

Для случая $k \cdot k_{\Gamma} = k_1 \cdot S$

$$P_{(\tau)} = \left[P_{(0)} + \beta \cdot k_{\Gamma} \cdot k_1 \cdot S \cdot \tau \cdot C_0 \right] \exp k_1 \cdot S \cdot \tau \quad (2.78)$$

Зависимость $P_{(\Gamma)}$ носит экстремальный характер. Найдем P_{\max} из условия $\frac{dP}{d\tau} = 0$ при $k \cdot k_{\Gamma} \neq k_1 \cdot S$

$$P_{\max} = H^{\frac{1}{\alpha-1}} \left[1-j \cdot P_0 + \frac{\beta \cdot k_{\Gamma}}{\alpha} \cdot C_0 \right] \quad (2.79)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{k_1 \cdot S}{k \cdot k_{\bar{A}}} \right) \neq 1; j = k \cdot k_{\bar{A}} \quad (2.80)$$

Если $P_{(0)} = 0$ то в этих условиях

$$P_{\max} = \frac{1}{\alpha^{1-\alpha}} \cdot \frac{\beta \cdot k_{\Gamma}}{\alpha} \cdot C_0 \quad (2.81)$$

При $k \cdot k_{\Gamma} = k_1 \cdot S$

$$P_{\max} = \beta \cdot k_{\Gamma} \cdot C_0 \exp \left[\frac{1}{\beta \cdot k_{\Gamma}} \cdot \frac{P_0}{C_0} - 1 \right] \quad (2.82)$$

Если $P_{(0)} = 0$, то при $k \cdot k_{\Gamma} = k_1 \cdot S$

$$P_{\max} = e^{-1} \cdot \beta \cdot k_{\Gamma} \cdot C_0 \quad (2.83)$$

На рис. 2.34 представлено графическое изображение результатов аналитического определения поля концентраций компонентов в слое катализатора.

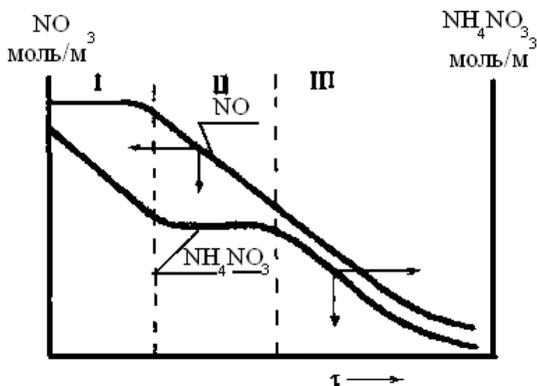


Рис. 2.34. Распределение концентрации оксидов азота и концентрации нитрата аммония по толщине слоя катализатора в процессе селективной аммиачной очистки повышенных газовых выбросов

Верхняя кривая показывает, как убывает по толщине слоя концентрация оксидов азота, а нижняя как при этом в слое катализатора изменяется концентрация соли нитрата аммония. Кривые впервые наглядно раскрывают глубокий физический смысл сложных явлений, происходящих в слое катализатора. Суть явлений определяется относительной скоростью разложения нитрата аммония. На рисунке четко выделяются три возможные области сложного процесса:

- слева область I или область отсутствия очистки газов от оксидов азота из-за зарастания активной поверхности катализатора солью нитрата аммония;

- переходная область II с началом очистки газов от оксидов азота и равенством скоростей образования и разложения соли нитрата аммония;

- область глубокой селективной очистки газов III от оксидов азота с полным разложением соли нитрата аммония.

В I области концентрация нитрата аммония в слое катализа-

тора выше концентрации предельного насыщения, а концентрация адсорбированного нитрата аммония будет не выше ее критической равновесной величины. Этот режим работы катализатора выделен областью II.

Становится очевидным, что I область возможной работы катализатора является нежелательной. Именно поэтому нужно стремиться к тому, чтобы в исходном газе было как можно меньше соли нитрата аммония. Кроме того, для ускорения начала эффективного режима работы, характеризуемого III областью, необходимы катализаторы, ускоряющие, прежде всего, разложение нитрата аммония и обладающие одновременно минимальной адсорбционной емкостью по нитрату аммония. Поэтому в промышленности должны быть приняты либо двухслойные реакторы, где каждый слой имеет свой катализатор (первый для эффективного разложения нитрата аммония, а второй для глубокой очистки от оксидов азота), либо однослойные с высокоэффективным катализатором, способным не только глубоко очищать газы от оксидов азота, но и резко ускорять разложение нитрата аммония. При этом катализатор должен быть с минимальной адсорбционной емкостью по нитрату аммония и, следовательно, относительно небольшой поверхностью. Этим требованиям удовлетворяют железохромоксидные и железooksидные катализаторы.

Состав наиболее эффективного железохромоксидного катализатора следующий: 48% Cr_2O_3 ; 26% ZnO ; 24% Fe_2O_3 ; 0,5% SiO_2 ; 0,15% CoO . Поверхность пор катализатора составляет всего $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Применяя двухслойный реактор или двухслойный катализатор, второй слой может быть из числа любых известных катализаторов селективного восстановления чистых оксидов азота низкой концентрации. На рис. 2.35 представлены расчетные кривые и экспериментальные точки для простейшего дешевого катализатора Al_2O_3 , который можно применить для второго слоя.

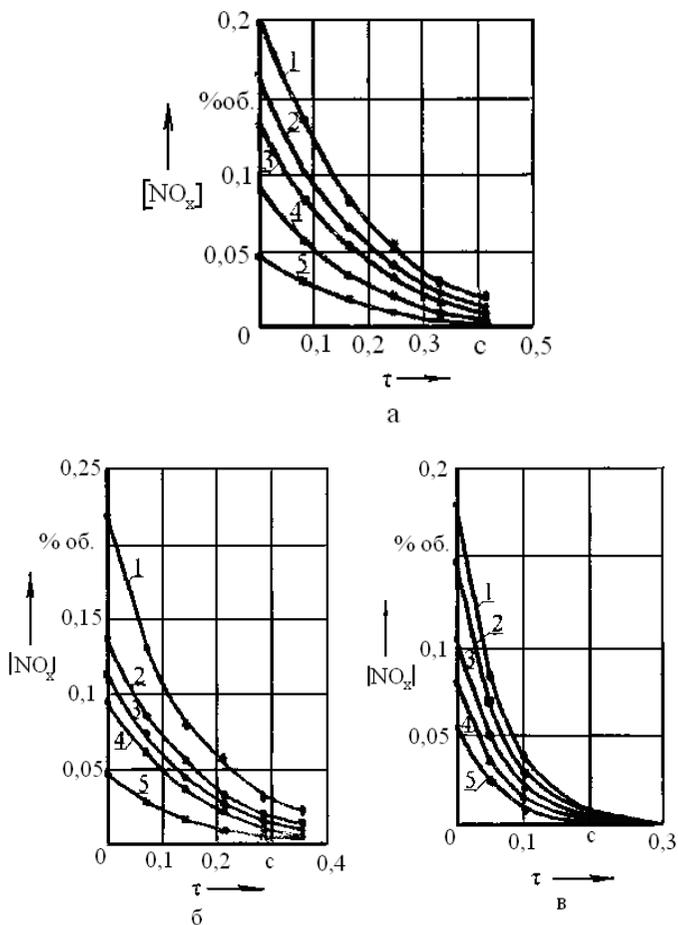


Рис. 2.35. Проверка адекватности математической модели процесса восстановления оксидов азота на катализаторе Al_2O_3 в режиме глубокой очистки газов (режим в области III см. рис.2.37 при разной температуре: а) 295; б)310; в) 370°C

Кривые показывают, что полученная обобщающая модель не только раскрыла физический смысл сложного многостадийного

процесса газоочистки, но и адекватно описывает эффективность работы различных катализаторов. Зависимость константы скорости процесса от температуры для катализатора Al_2O_3 описывается, как и для других катализаторов, уравнением Аррениуса и имеет вид:

$$k = 2046,17 \cdot \exp\left(-\frac{3153,8}{T}\right) \quad (2.84)$$

Величина энергии активации равна:

$$E = 26,233 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2.85)$$

Однако катализатор Al_2O_3 для этих целей в промышленности не нашел применения. Объясняется это тем, что его заменил более совершенный катализатор АВК-10, который представляет собой катализатор Al_2O_3 , насыщенный ванадием и кобальтом. Распространенный в химической промышленности катализатор восстановления оксидов азота типа АВК-10 обладает большой поверхностью пор, достигающей $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Большая адсорбционная емкость пор катализатора приводит к адсорбции нитрата аммония и его накоплению в порах.

Катализатор АВК-10 недостаточно ускоряет процесс разложения нитратов аммония и поэтому плохо работает в условиях очистки повышенных или залповых газовых выбросов. Следует отметить, что поверхность катализаторов на основе оксидов железа значительно меньше поверхности катализатора АВК-10. Так, поверхность разработанного нами катализатора на основе смеси оксидов железа и хрома в 6 раз меньше поверхности катализатора АВК-10, а эффективность по восстановлению оксидов азота значительно выше [99]. Повышенная эффективность железохромоксидного катализатора объясняется тем, что он содержит одновременно несколько компонентов, значительно уско-

ряющих реакцию разложения нитрата аммония. Полученные математические модели обобщают описание режимов работы известных и новых высокоэффективных катализаторов.

Ближайшим аналогом железохромоксидного катализатора является катализатор К-16, выпускаемый Стерлитамакским ОАО «Каучук».

2.3.1. Теоретические основы минимизации затрат на каталитическую очистку отходящих газов

При проектировании промышленных установок каталитической очистки газов от оксидов азота всегда вставал важнейший вопрос утилизации тепла горячих отходящих газов. Известные в отечественной и мировой практике технологии работают либо с частичной утилизацией тепла, либо вообще без утилизации тепла. Поэтому раньше стремились к минимальной температуре на катализаторе. В настоящее время благодаря разработке новых высокоэффективных катализаторов, работающих в широком диапазоне температуры, и нового способа утилизации тепла наступило время оптимизации не по минимуму температуры, а по минимуму затрат на газоочистку.

Рассмотрим основы оптимального проектирования технологии для трех способов утилизации тепла горячих отходящих газов: без утилизации тепла; с утилизацией тепла в теплообменниках; с полной утилизацией тепла в процессе концентрирования серной кислоты.

Основными технологическими параметрами установки прием следующие: расход отходящих газов G , м³/с; начальную концентрацию оксидов азота C_0 , % об.; предельно допустимый выброс оксидов азота $C_{ПДВ}$, %.

Сокращение концентрации оксидов азота в реакторе протекает по кинетической зависимости:

$$C = C_0 \cdot e^{-k \tau} \quad (2.86)$$

где: $k = k_0 \cdot e^{-k\tau}$; T - температура, К.

Объем катализатора определяется произведением необходимой высоты слоя катализатора на площадь живого сечения реактора:

$$V = H \cdot S \quad (2.87)$$

Пропускная способность реактора или расход газов определяется произведением скорости газа на площадь живого сечения реактора:

$$G = W \cdot S \quad (2.88)$$

где: W - скорость газа в живом сечении реактора.

Необходимое время контактирования газа с катализатором определяется из кинетической зависимости (2.86) и одновременно должно согласовываться с зависимостью

$$\tau = \frac{H \cdot \varepsilon}{W} \quad (2.89)$$

где: ε - порозность слоя.

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора можно представить зависимостью:

$$\Delta P = \xi \cdot \rho \cdot W^2 \quad (2.90)$$

где: ρ - плотность газа, или

$$\Delta P = \xi \frac{P\mu}{RT} W^2 = K_H \frac{W^2}{T} \quad (2.91)$$

где: ξ - коэффициент сопротивления; ρ - вязкость газа; K_H - приведенный коэффициент сопротивления.

Определим минимум суммы изменяющихся статей затрат на очистку отходящих газов. Под изменяющимися статьями будем подразумевать следующие: энергозатраты на газодувку, затраты на катализатор, затраты на подогрев газа до температуры реакции, затраты на конструкцию реактора.

Энергозатраты на газодувку можно выразить зависимостью вида:

$$N = \Delta P \cdot G \cdot C_{\text{ГАЗ}} \cdot \Theta, \text{ руб.} \quad (2.92)$$

где: $C_{\text{ГАЗ}}$ - стоимость единицы выходной мощности газодувки, руб. Θ - время работы установки в году.

Затраты на катализатор:

$$Z = E \cdot V \cdot C_{\text{КАТ}} \quad (2.93)$$

где: E - нормативный коэффициент окупаемости капитальных вложений, равный 0,15, $C_{\text{КАТ}}$ - стоимость единицы объема катализатора.

Учитывая необходимое время контактирования газа с катализатором по системе уравнений:

$$\tau = \frac{E}{k_0} \ln \frac{c_0}{c_{\text{ПДВ}}} \quad (2.94)$$

$$\tau = \frac{H \cdot \varepsilon}{W}$$

получим расчетную высоту слоя катализатора:

$$H = \frac{W \cdot e^{\frac{E}{RT}}}{\varepsilon \cdot k_0} \ln \frac{c_0}{c_{\text{ПЛВ}}} \quad (2.95)$$

и соответственно величину объема катализатора:

$$V = \left(\frac{G}{\varepsilon \cdot k_0} \cdot \ln \frac{c_0}{c_{\text{ПЛВ}}} \right) \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (2.96)$$

Обозначая в уравнении (2.96) выражение в скобках через K_v , получим упрощенную запись:

$$V = K_v \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (2.96 \text{ a})$$

Суммируя энергозатраты на газодувку по выражению (2.92) с амортизационными отчислениями на катализатор по выражению (2.93) с учетом выражения (2.96 а), зависимость изменяющихся затрат на газодувку и реактор получится в виде:

$$Z_1 = \left(K_{\text{ГАЗ}} \frac{W^2}{T} + K_{\text{КАТ}} \right) \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (2.97)$$

где: $K_{\text{ГАЗ}} = K_H \cdot K_V \cdot C_{\text{ГАЗ}}$; $K_{\text{КАТ}} = K_V \cdot C_{\text{КАТ}}$

Затраты на подогрев отходящих газов до необходимой температуры на втором этапе найдем в виде зависимости:

$$Z_Г = G \cdot \Theta \cdot C_{\text{ГР,Г}} \quad (2.98)$$

где: G - расход греющего газового потока, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$\text{Ц}_{\text{ГР.Г}}$ - стоимость греющего газового потока, руб./м³.

Схема процесса каталитической очистки газов без утилизации тепла представлена на рис. 2.36.

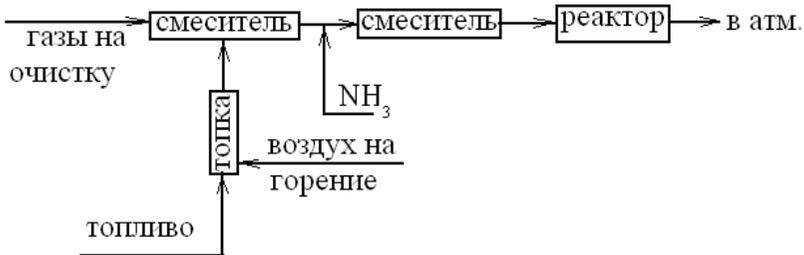


Рис. 2.36. Схема газовых потоков в процессе каталитической газоочистки

Расход греющего газового потока можно получить из уравнения теплового баланса:

$$G_{\text{ГР.Г.}} = \frac{G_{\text{Х.Г.}} \cdot C_{\text{Х.Г.}} \cdot (T - T_{\text{Х.Г.}})}{C_{\text{ГР.Г.}} \cdot (T_{\text{ГР.Г.}} - T)} \quad (2.99)$$

В связи с этим изменяющиеся затраты на подогрев газов будут описываться зависимостью

$$Z_{\text{Г.}} = \text{Ц}_{\text{ГР.Г.}} \cdot G_{\text{Х.Г.}} \cdot \frac{C_{\text{Х.Г.}}}{C_{\text{ГР.Г.}}} \cdot \Theta \cdot \frac{T - T_{\text{Х.Г.}}}{T_{\text{ГР.Г.}} - T} \quad (2.100)$$

или

$$Z_{\text{Г.}} = K_{\text{Т}} \cdot \Theta \cdot \frac{T - T_{\text{Х.Г.}}}{T_{\text{ГР.Г.}} - T}, \quad (2.101)$$

где $K_T = C_{ГР.Г.} \cdot G_{ГР.Г.} \cdot \frac{C_{Х.Г.}}{C_{ГР.Г.}}$

Рассмотрим частный случай утилизации тепла горячих отходящих газов. При частичной утилизации тепла в теплообменнике схема процесса по рис. 2.36 несколько изменится. Горячие отходящие газы после реактора перед выбросом в атмосферу будут направлены в теплообменник для предварительного подогрева отходящих газов. Схема процесса с частичной утилизацией тепла представлена на рис. 2.37.

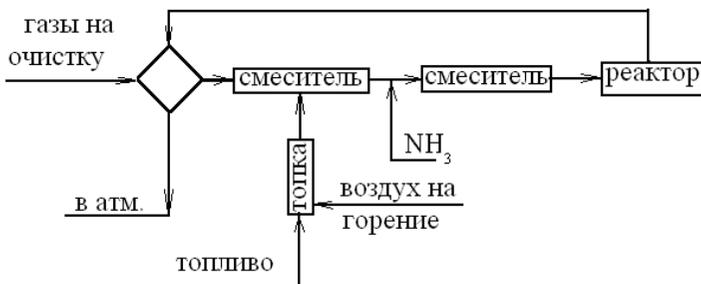


Рис. 2.37. Схема процесса селективного восстановления оксидов азота с частичной утилизацией тепла горячих газов в теплообменнике

По тепловому балансу

$$Q = G \cdot C_{Г.Г.} \cdot (T_{ВЫХ}^1 - T_{Х.Г.}), \quad (2.102)$$

тогда расход греющего газового потока будет равен

$$G_{ГР.Г.} = \frac{C_{Г.Г.} \cdot G}{C_{ГР.Г.}} \cdot \frac{T - T_{Х.Г.}}{T_{ГР.Г.} - T} \cdot \frac{T_{ВЫХ} - T_{Х.Г.}}{T - T_{Х.Г.}} \quad (2.103)$$

или

$$G = \frac{C_{Г.Г.}}{C_{Г.Р.Р.}} \cdot \frac{T - T_{Х.Г.}}{T_{Г.Р.Г.} - T} \cdot \eta , \quad (2.104)$$

$$\text{где: } \eta = \frac{T_{\text{ВЫХ}} - T_{\text{Х.Г.}}}{T - T_{\text{Х.Г.}}} . \quad (2.105)$$

Величина η характеризует долю потерь тепла горячих отходящих газов при выбросе их в атмосферу. При значении величины $\eta = 1$ выражение (2.104) характеризует процесс без утилизации тепла и становится подобным выражению (2.99). Поэтому в общем виде величина η может изменяться в пределах $0 < \eta < 1$.

Для конкретной конструкции теплообменника на основе балансового уравнения передачи тепла через теплообменник:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{K_{\beta} \cdot F_s}{G \cdot C_{Г.Г.}}} \quad (2.106)$$

Из уравнения (2.106) видно, что с увеличением значения коэффициента теплопередачи K_p и площади поверхности теплообменника F_s значение η уменьшается. При отсутствии теплообменника $F_s = 0$ и $\eta = 1$. При этом все тепло горячих газов выбрасывается в атмосферу.

Далее определим зависимость, характеризующую амортизационные отчисления от стоимости конструкции реактора. Предположим, что его стоимость ($\Pi_{\text{констр}}$) пропорциональна объему ω . В свою очередь объем пропорционален кубу линейного размера ($\omega \sim L^3$), а площадь поперечного сечения пропорциональна квадрату линейного размера ($S - L$). Тогда $\omega \sim S^{3/2}$ и стоимость

конструкции реактора зависит только от скорости газа, проходящего через слой катализатора:

$$\zeta_{\text{КОНСТР.}} = K_{\text{КОНСТР.}} \cdot W^{-3/2}. \quad (2.107)$$

Энергозатраты на газодувку, необходимые для транспорта газа через слой катализатора, определяются из выражения:

$$N_{\text{ГАЗ}} = K_{\text{Н}} \cdot \frac{W^3}{T} \cdot V. \quad (2.108)$$

Учитывая необходимый для заданной газоочистки объем катализатора (см. выражение 2.96), зависимость (2.108) перепишется в виде:

$$N_{\text{ГАЗ}} = K_{\text{Н}} \cdot K_{\text{V}} \cdot \frac{W^3}{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \leq N_{\text{ГАЗ}}^{\text{ЗАД.}}, \quad (2.109)$$

где: $N_{\text{ГАЗ}}^{\text{ЗАД.}}$ - заданная мощность газодувки.

Из последнего выражения определяется ограничение на максимальную скорость газа через слой катализатора:

$$W \leq W_{\text{МАХ}} = \left(\frac{N_{\text{ГАЗ}}^{\text{ЗАД.}}}{K_{\text{Н}} \cdot K_{\text{V}}} \cdot T \cdot e^{\frac{E}{RT}} \right)^{1/3} \quad (2.110)$$

Суммарная изменяющаяся часть затрат на очистку газов от оксидов азота в реакторе определяется как сумма рассмотренных выше затрат:

$$F(W, T) = \eta \cdot K_T \cdot \frac{T - T_{X.G.}}{T_{Гр.Г.} - T} + \alpha \cdot K_{ГАЗ.} \cdot \frac{W^3}{T} \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot K_{КАТ.} \cdot e^{\frac{E}{RT}} + K_{КОНСТР.} \cdot V^{-3/2} \quad (2.111)$$

Различные варианты утилизации тепла горячих отходящих газов полностью учитываются величиной коэффициента η .

При:

$\eta = 1$ - технология осуществляется без утилизации тепла;

$\eta = 1 - \frac{G \cdot C_{Г.Г.}}{K_{\beta} \cdot F_s}$ - технология осуществляется с утилизацией

тепла в теплообменнике;

$\eta = 0$ - технология осуществляется с полной утилизацией тепла в смежном технологическом процессе концентрирования серной кислоты горячими газами.

Величина коэффициента α учитывает различные варианты изменения мощности газодувки.

При:

$\alpha = 1$ - предусматривается изменение мощности газодувки;

$\alpha = 0$ - мощность газодувки постоянна.

Таким образом, задача оптимального проектирования данного типа системы очистки газов (СОГ) сводится к минимизации функции $F(W, T)$. Простота функции $F(W, T)$ допускает применение любых численных методов для быстрого решения на ЭВМ.

Кроме того, необходимое условие экстремума $\frac{\partial F(W, T)}{\partial W} = 0$

позволяет выразить величину W^* через T

$$W^* = \left(\frac{K_{КОНСТР.} \cdot T^*}{2\alpha \cdot K_{ГАЗ.}} \cdot e^{\frac{E}{RT}} \right)^{2/9} \quad (2.112)$$

и минимизировать величину $F(W, T)$ как функцию одной переменной. При установленной мощности газодувки ($\alpha = 0$) оптимальная величина скорости газа $W^* = W_{\max}$, а доля потерь тепла горячих отходящих газов определяется по выражению (2.105) и зависит только от вида катализатора и температуры.

При полной утилизации тепла горячих отходящих газов в процессе концентрирования серной кислоты $\eta = 0$.

На рис. 2.38 представлены кривые зависимости суммы изменяющихся затрат на каталитическую газоочистку от изменения температуры газов в реакторе для разных способов утилизации тепла горячих отходящих газов.

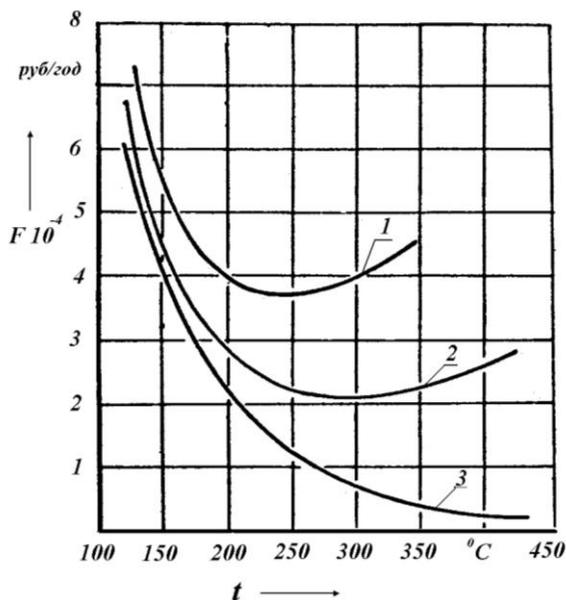


Рис. 2.38. Зависимость затрат на каталитическую очистку газов от температуры при разных способах утилизации тепла: 1 - без утилизации; 2 - с частичной утилизацией в теплообменнике; 3 - с полной утилизацией

Расчетные технологические параметры режимов работы катализатора Al_2O_3 и конструктивные размеры реактора в оптимальных условиях при минимуме изменяющихся затрат сведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Оптимальный режим работы установки

Наименование схемы	Параметры реактора для минимума затрат					
	Технологические		Конструктивные			
	Температура, К	Скорость газа, м/с	Объем катализатора, м ³	Высота слоя катализатора, м	Диаметр аппарата, м	Площадь слоя катализатора, м ²
Без утилизации тепла	515	0,42	14,4	0,73	5,00	19,8
С утилизацией тепла в теплообменнике	570	0,53	8,0	0,50	4,70	15,8
С передачей горячих газов на концентрирование	700	0,80	2,9	0,27	3,64	10,5

Разработанные методики инженерного расчета аппаратов и созданные основы оптимального проектирования технологии позволяют перейти к созданию реальных промышленных установок. Наиболее перспективной является технология полного использования всего горячего газового потока после каталитической газоочистки от оксидов азота в смежном технологическом процессе концентрирования серной кислоты. При этом не только

обеспечивается минимум затрат на газоочистку (см. линию 3 рис.2.38), но и ликвидация газового выброса остатков аммиака.

2.3.2. Разработка промышленного реактора каталитического восстановления оксидов азота и анализ результатов его внедрения в производство

Конструкция реактора должна обеспечивать качественное смешение оксидов азота с аммиаком и высокую эффективность газоочистки. Влияние избытка или недостатка аммиака на эффективность очистки газов от оксидов азота иллюстрируется кривой рис. 2.39.

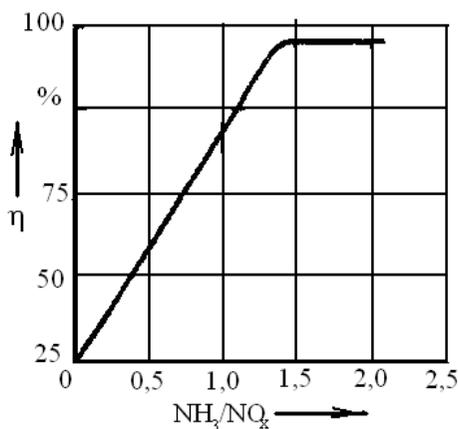
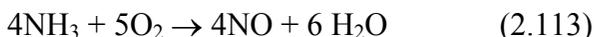


Рис. 2.39. Зависимость степени восстановления оксидов азота от относительного количества аммиака в газе

Кривая рис. 2.39 и данные оптимизации, представленные в разделе 2.3, показывают, что аммиак необходимо дозировать в избытке по отношению к концентрации оксидов азота на 30-40 %.

Следует отметить, что количество входящего в газовый поток аммиака в сотни раз меньше основного потока. При отсутствии

надежного равномерного перемешивания газов эффективность реактора резко уменьшается. Кроме того, при наличии концентрационной неравномерности аммиака и увеличении температуры выше 400°C может протекать нежелательная реакция окисления аммиака:



Возможная потеря эффективности реактора и перерасход аммиака делают актуальной задачу научного обоснования конструкции высокоэффективного смесителя газов для реактора. В реакторе смешение газов с аммиаком осуществляется в вихревом контактном устройстве выпуклой формы [46]. Подробное экспериментальное исследование закономерностей влияния конструкции и режимов работы завихрителя на качество смешения отходящих газов с аммиаком представлено в работе [100].

Анализ турбулентности в вихревых устройствах цилиндрической и выпуклой формы с различной степенью выпуклости показывает, что вихревые устройства выпуклой формы являются перспективными как для интенсификации смешения газов, так и для интенсификации массообмена в гетерогенных процессах. Определено, что при увеличении выпуклости вихревого контактного устройства увеличиваются значения коэффициента диффузии как на периферии, так и внутри вихревого устройства.

В связи с этим в реакторе селективного восстановления оксидов азота, для смешения нитрозных газов с аммиаком, принята выпуклая форма вихревого устройства смесителя газов, собранного из набора согнутых и тангенциально установленных пластин. Экспериментальное исследование показало, что на расстоянии двух диаметров над вихревым устройством достигается полное и равномерное смешение газов. Другим вариантом полного и равномерного смешения газов является двухстадийное смешение при введении аммиака в патрубок входа основного

газового потока. При этом аммиак на первой стадии сначала перемешивается с газом в зоне между корпусом аппарата и вихревым устройством, а потом на второй стадии - внутри вихревого устройства, где фактически происходит смешение струй.

Следует отметить, что в перспективе смешение газов желательно осуществлять внутри вихревого устройства. В настоящее время намечены пути совмещения топки для подогрева отходящих газов с нижней частью реактора и создания нового типа волновых горелок для сжигания природного газа.

Выполненное теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей механизма и кинетики процесса очистки газов от оксидов азота в специфичных условиях производства нитратов целлюлозы позволило сформулировать оптимальные режимы работы промышленного реактора в разных условиях эксплуатации. Предложенные нами катализаторы на основе стружки из углеродистой стали, а также катализаторы с повышенным содержанием оксидов железа и оксидов других металлов показали возможность эффективной очистки газовых выбросов. Для проверки длительной надежности новых катализаторов потребовалось создание промышленных установок и отработка их в реальных промышленных условиях. В соответствии с разработанными основами оптимального проектирования технологии каталитической очистки газов разработаны промышленные установки следующих разновидностей: без утилизации тепла горячих отходящих газов; с частичной утилизацией тепла горячих отходящих газов в теплообменниках; с полной утилизацией тепла в смежных химико-технологических процессах.

Установка с частичной утилизацией тепла испытана и внедрена в ФГУП «Звезда» г. Шостка. Установки без утилизации тепла испытаны и внедрены в производство на нескольких заводах. Установка с полной утилизацией тепла испытана на ФКП «Авангард» г. Стерлитамак. Наиболее простой является установка без утилизации тепла, а наиболее перспективной - ус-

тановка с полной утилизацией тепла. Перспективной она считается потому, что позволяет полностью утилизировать не только тепло горячих отходящих газов, но и ликвидировать за счет утилизации газовый выброс остатков аммиака. Например, при совмещении технологии каталитической очистки газов от оксидов азота с технологией концентрирования серной кислоты остатки аммиака в газах после каталитической газоочистки полностью улавливаются серной кислотой. Такой улов выбрасываемого аммиака делает экологически совершенной технологию каталитической газоочистки и одновременно способствует созданию экологически чистой технологии концентрирования серной кислоты.

Схема промышленного реактора внедренного в производство без утилизации тепла представлена на рис. 2.40. Реактор внедрен в 1988 году в ФГУП «Авангард» г. Стерлитамак.

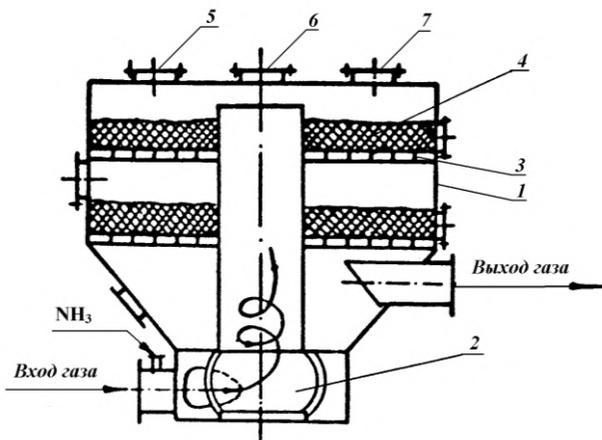


Рис.2.40. Схема реактора каталитической очистки газовых выбросов от паров азотной кислоты и оксидов на катализаторе К-16: 1- корпус; 2- вихревой смеситель; 3- решетка опорная; 4- катализатор; 5,6,7 – люк-лаз;

Перед созданием высокоэффективного промышленного реактора был разработан ряд других опытных конструкций аппаратов, которые испытаны на заводах. Катализатор был взят на Стерлитамакском заводе СК. При температуре 300°C и расходе газов 30000 м³/ч новый реактор обеспечил очистку не только технологических, но и залповых газовых выбросов оксидов азота. При очистке залповых газовых выбросов расход дозируемого аммиака увеличивается. Остальные режимы остаются без изменений. Если при залповых газовых выбросах на катализаторе АВК-10 образуются нитратные соли, которые забивают реактор и делают его неработоспособным, то на железохромоксидном катализаторе К-16 соли успевают быстро разлагаться, и их практически нет. За время непрерывной эксплуатации с августа 1988 года отрицательных моментов в работе реактора не обнаружено. Концентрация оксидов азота в газовом выбросе находится в пределах 0,005-0,01%. Новый реактор работает следующим образом. Газовый поток входит в реактор снизу через тангенциальный патрубок диаметром 800 мм. Внизу аппарат имеет диаметр 2600 мм. Между тарелкой и дном аппарата закреплен вихревой смеситель газов. Аммиак входит в аппарат через тангенциальный патрубок вместе с основным газовым потоком. Основной газовый поток при этом предварительно подогревается в топке до температуры 300°C.

Схема промышленной установки представлена на рис. 2.41. Аммиак предварительно смешивается с газом в области между вихревым смесителем и корпусом аппарата. Затем газовый поток входит равномерно через 30 щелей между согнутыми пластинами вихревого смесителя. Скорость газа в щелях 20 м/с. Раскрученный газовый поток поднимается по центральной трубе вверх. Диаметр центральной трубы 800 мм. Затем газовый поток выходит из центральной трубы в верхней части аппарата и проходит через два слоя катализатора. Каждый слой катализатора имеет толщину 250 мм. Катализатор лежит на катализаторной решетке.

Между решеткой и катализатором имеется сетка толщиной 1 мм и сечением отверстий 2x2 мм. Пройдя два слоя катализатора, газовый поток выходит из аппарата. Патрубок выхода газа из аппарата имеет диаметр 800 мм. Ниже парубка выхода газа из аппарата предусмотрено пространство для сбора катализаторной пыли. Аппарат снабжен люками-лазами, люками для загрузки и выгрузки катализатора, взрывными клапанами и датчиками температуры до катализатора и после него.

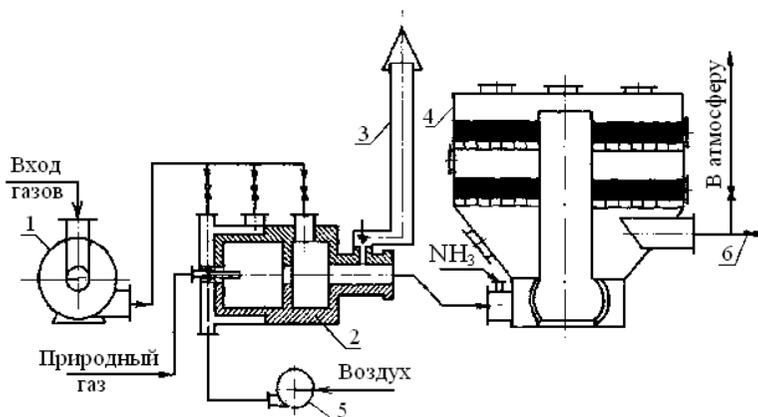


Рис. 2.41. Схема разработанной промышленной установки каталитической очистки отходящих газов от оксидов азота и остатков азотной кислоты аммиаком на катализаторе К-16: 1 - газодувка ($Q = 30000 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 1800 \text{ мм}$ вод.ст.) 2-топка ($t = 300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$); 3 - выброс при розжиге топки; 4 - реактор селективного восстановления оксидов азота с двухслойным катализатором и вихревым смесителем газов; 5 - нагнетатель воздуха для горелки; 6 - шиберная задвижка для передачи горячих очищенных газов для утилизации тепла

Наличие второго слоя катализатора обеспечивает повторное (более равномерное) контактирование газового потока с катализатором и ликвидирует проскок неочищенного газа вдоль корпуса аппарата. При одном слое катализатора такой проскок в зимних условиях возможен, если аппарат размещен на открытой

площадке. Внедренный в производство аппарат установлен вне помещения. Аппарат в верхней части имеет диаметр 5000 мм. Гидравлическое сопротивление аппарата 3000 Па. Катализаторные решетки по кругу приварены к корпусу и центральной трубе. Кроме того, дополнительно для ликвидации прогиба катализаторных решеток и крышки аппарата они приварены к четырем стойкам. Весь аппарат выполнен из стали X18H10T. Корпус аппарата и практически все его элементы изготовлены из листовой стали толщиной 6 мм. Аппарат прост и надежен в эксплуатации. На рис. 2.42 – 2.44 представлены фотографии промышленной топки нагрева газов и реакторов каталитического восстановления оксидов азота, внедренных на химических заводах Перми и Стерлитамака.



Рис.2.42. Топка нагрева газов установки каталитического восстановления оксидов азота



Рис. 2.43. Реактор каталитического восстановления оксидов азота
(г. Пермь)



Рис. 2.44. Реактор каталитического восстановления оксидов азота
(г. Стерлитамак)

Результаты испытаний реактора и данные анализа концентрации оксидов азота в санитарной зоне Стерлитамакского ФКП «Авангард» представлены на рис. 2.45.

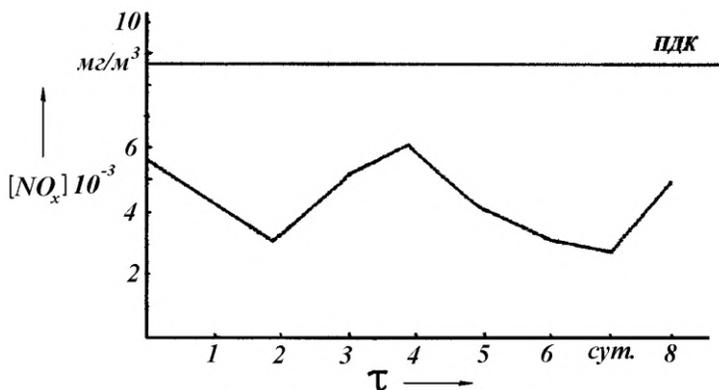


Рис. 2.45. Состояние воздушной среды в Стерлитамаке в санитарной зоне предприятия после внедрения новой технологии комплексной очистки отходящих газов от паров азотной кислоты и оксидов азота

Сложная научно-техническая проблема очистки технологических и залповых газовых выбросов от оксидов азота для производства нитратов целлюлозы, денитрации отработанных кислот, для производства других нитросоединений и смежных технологических процессов, приводящих к выбросам оксидов азота, решена полностью. Новая технология и техника очистки отходящих газов от оксидов азота принята к внедрению на всех заводах отрасли в РФ и на заводах в некоторых странах СНГ. На основании выполненных исследований разработан полный комплект технической документации и утвержден директивный технологический процесс. После согласования с головным отраслевым институтом, отраслевым министерством директивный технологический процесс принят отраслевым проектным инсти-

тутом в качестве основного документа для централизованного тиражирования.

На сегодняшний день практически на всех заводах разработанные промышленные установки каталитической очистки отходящих газов от оксидов азота внедрены в производство и успешно работают. Технология очистки отходящих газов от оксидов азота демонстрировалась на международных выставках в Австрии, Италии, Финляндии, Германии, Китая, Японии и России. В отрасли производства порохов технология каталитической очистки газовых выбросов на стадиях этерификации целлюлозы, этерификации других эфиров и денитрации отработанных кислот применена впервые. Работа «Комплексное решение проблемы очистки кислотных газовых выбросов» отмечена в 1991 году Государственной премией в области науки и техники.

После этого разработанные катализаторы испытаны для очистки отходящих газов от оксидов азота теплоэлектростанций. Испытания проводились на теплоэлектростанциях в г.г. Москве, Заинске, Набережных Челнах. Достигнуты современные санитарные нормы очистки газовых выбросов и показана высокая эффективность новых катализаторов для сокращения газовых выбросов оксидов азота и оксида углерода двигателей внутреннего сгорания автомобилей. Результаты положительные.

3. РАЗРАБОТКА МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

3. 1. Анализ известных конструкций концентраторов серной кислоты и разработка способа сокращения локальных перегревов кислоты на первой ступени контакта фаз

Известные научные основы технологии концентрирования серной кислоты пока не позволяют создать такую конструкцию концентратора, которая обеспечила бы малоотходность процесса с сокращением кислотных газовых выбросов до современных санитарных норм. Концентрация смеси тумана серной кислоты и диоксида серы после концентраторов находится в пределах 30 - 40 г/м³ [101]. Предельно допустимая концентрация этих компонентов в атмосфере 0,0003 г/м³. Поэтому всегда после действующих промышленных концентраторов серной кислоты применяют систему очистки отходящих газов. Капитальные затраты на очистку отходящих газов обычно в десятки раз превышают капитальные затраты на основной процесс концентрирования серной кислоты, а санитарные нормы очистки отходящих газов до сих пор не обеспечиваются. По этой причине в отечественной практике продолжается разработка эффективных способов и аппаратов для очистки отходящих газов от тумана серной кислоты. Ведется разработка более современных электрофильтров и различных конструкций скрубберов, которые устанавливаются после электрофильтров. Огромная материалоемкость электрофильтров, достигающая 900 т, высокая материалоемкость всей технологии концентрирования серной кислоты,

достигающая 1600 т или $3 \div 5$ т на одну тонну производимой кислоты, низкая коррозионная стойкость применяемых материалов (преимущественно кислотоупорный кирпич), а также повышенные газовые выбросы серной кислоты и диоксида серы в атмосферу давно заставляют задуматься над тем, что пора создавать новую технологию концентрирования серной кислоты, которая была бы малоотходной, маломатериалоёмкой и надёжной.

При нагревании 70% раствора серной кислоты до температуры кипения вначале испаряется только вода [54]. Затем при дальнейшем нагревании повышается концентрация серной кислоты и увеличивается содержание паров серной кислоты в газовой фазе. При концентрации H_2SO_4 98,3% масс. образуется азеотропная смесь, которая перегоняется без изменения состава жидкости и пара. Следует отметить, что концентрирование серной кислоты при температуре кипения не проводят, так как концентрация её паров при этом довольно велика и достигает над 94%-ной кислотой 38% об., что приводит к значительному газовому выбросу [102].

Давление паров над водными растворами серной кислоты представлены в литературе в виде табличных значений и формул [103]:

$$\lg P = A - \frac{B}{T} + 2,26 \quad (3.1)$$

где: P - давление паров, Па; A, B - коэффициенты; T - абсолютная температура.

$$\lg C_{\Gamma} = 0,13 C_{\text{ж}} - 83 \quad (3.2)$$

где: C_{Γ} , $C_{\text{ж}}$ - концентрация серной кислоты в газе и жидкости соответственно, % мас.

Формула (3.2) справедлива для значений: $C_{ж} = 90 \div 98,3\%$ масс. и $t = 100 \div 250^\circ\text{C}$.

На рис. 3.1 – 3.4 представлена графическая интерпретация известных табличных данных концентрации и паров воды и паров H_2SO_4 в газе при различных условиях.

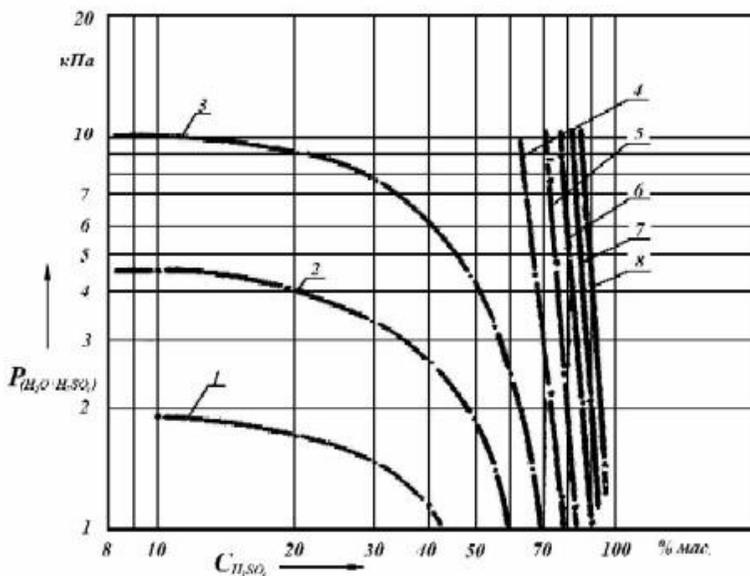


Рис.3.1. Зависимость общего давления насыщенных паров над серной кислотой от концентрации серной кислоты в растворе при различной температуре:
 1 – 60; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 140; 5 – 160; 6 – 180; 7 – 200;
 8 – 220 °C

Из рис.3.1 видно, что с увеличением концентрации серной кислоты в растворе общее давление паров понижается, а с повышением температуры - возрастает. Анализ приведенных данных на рис.3.2, 3.3 показывает, что с увеличением концентрации

серной кислоты в жидкости равновесная упругость паров воды понижается, а при увеличении температуры кислоты повышается.

Изменение концентрации и температуры серной кислоты в растворе оказывает существенное влияние на содержание серной кислоты в парах. При этом с увеличением температуры серной кислоты в растворе на $20 \div 40^\circ\text{C}$ равновесная концентрация серной кислоты в парах повышается в $2 \div 4$ раза (рис.3.3 а, б), а при увеличении концентрации серной кислоты на $5 \div 10\%$ равновесная концентрация повышается в $2 \div 6$ раз (рис.3.4). Значительное повышение давления паров серной кислоты в области высоких концентраций и температур кислоты в растворе приводит в процессе концентрирования серной кислоты к увеличению газового выброса в виде паров и тумана кислоты.

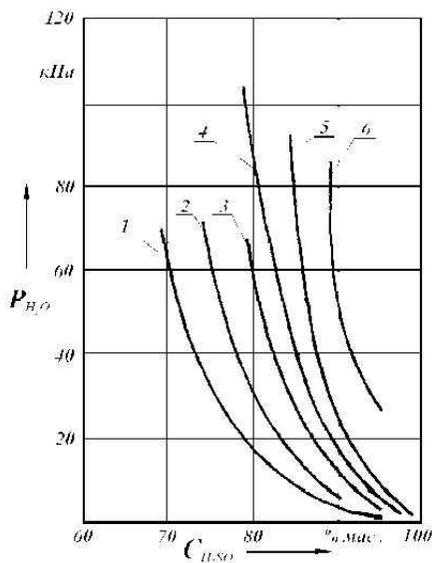
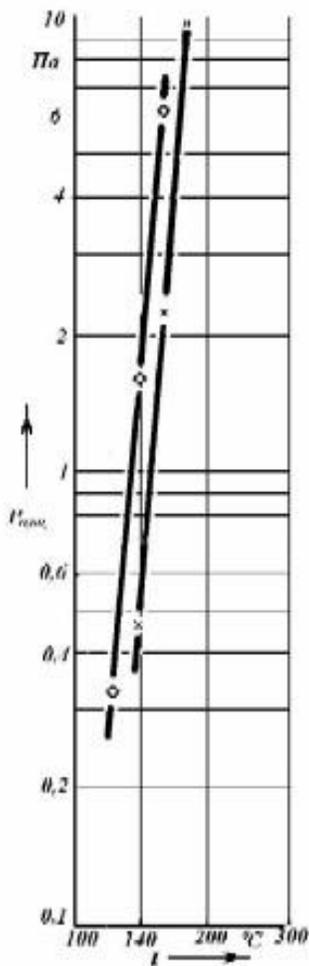
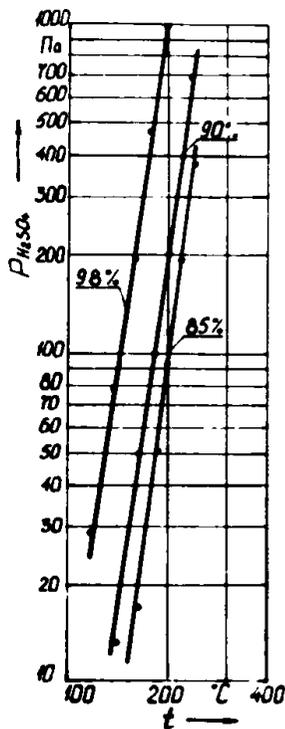


Рис.3.2. Зависимость давления паров воды от концентрации серной кислоты в растворе при различной температуре:
1 - 150; 2 - 160; 3 - 180; 4 - 200; 5 - 220; 6 - 250°C



а



б

Рис. 3.3. Зависимость давления паров серной кислоты от температуры раствора при различной концентрации кислоты:
а) 1 – 75; 2 – 85%; б) 1 – 85; 2 – 90; 3 – 98%

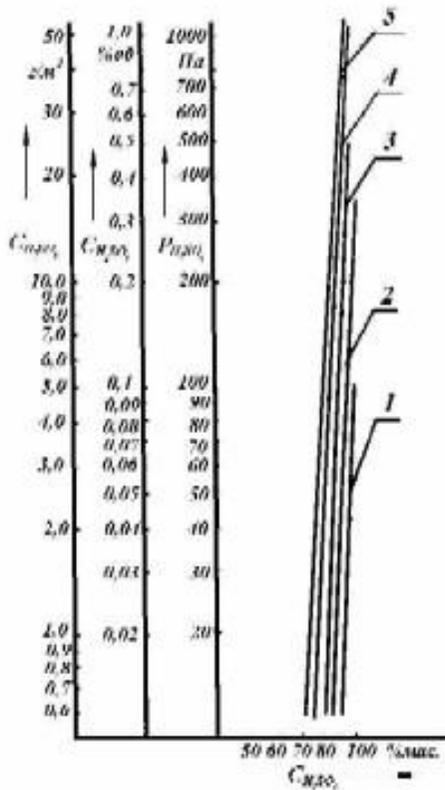


Рис.3.4. Зависимость давления паров серной кислоты от концентрации в растворе при различной температуре: 1 – 140; 2 – 160; 3 – 180; 4 – 200; 5 – 220°C

На рис. 3.1 – 3.4 представлены зависимости давления паров над растворами серной кислоты при атмосферном давлении. Однако известно, что понижение давления при концентрировании серной кислоты приводит к значительному снижению температуры кипения серной кислоты [54]. На рис. 3.5 представлена зависимость температуры кипения растворов серной кислоты от давления. При остаточном давлении 10 мм рт. ст. 92% серная

кислота кипит при температуре около 150°C , а 95% - при температуре около 170°C . Благодаря применению значительного разрежения удается концентрировать отработанную серную кислоту при довольно низких температурах, что предотвращает разложение, как самой кислоты, так и органических примесей.

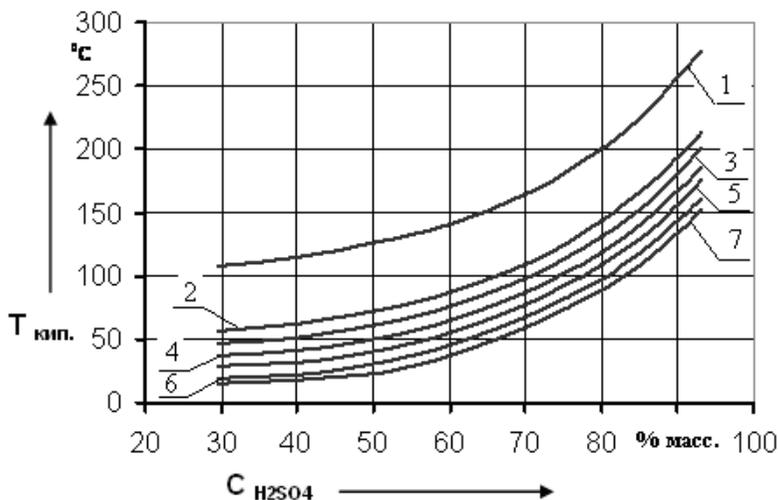


Рис. 3.5 Зависимость температуры кипения растворов серной кислоты от давления, мм.рт.ст.: 1 – 760; 2 – 99,5; 3 – 61,4; 4 – 36,0; 5 – 18,3; 6 – 13,2; 7 – 8,1

Технологический процесс концентрирования серной кислоты состоит из следующих стадий: нагрева газов в топке, концентрирования серной кислоты путем непосредственного соприкосновения с горячими топочными газами и очистки отходящих газов.

Проведем анализ известных технологий концентрирования серной кислоты. Для концентрирования серной кислоты применяются следующие разновидности аппаратов: одноступенчатые с погружными горелками, двух- и трехступенчатые барботажные типа «Хемико», распылительные типа «трубы Вентури» (в виде двух ступеней с циклонами), двухступенчатые струйно-щелевые

концентраторы [104] . Общее число ступеней контакта фаз обычно зависит от концентрации получаемой продукционной кислоты. При получении серной кислоты низкой концентрации (до 70%) применяют всего одну ступень контакта фаз. При этом наиболее распространенным аппаратом является выпарной аппарат с погружными горелками (рис.3.6).

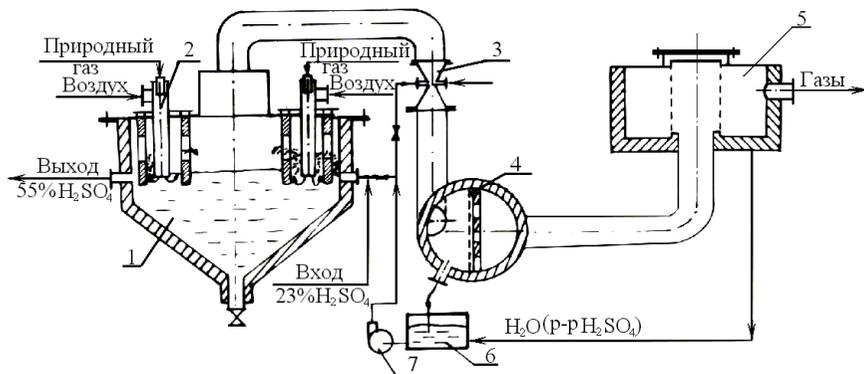


Рис. 3.6. Схема установки концентрирования слабой серной кислоты в аппарате с погружными горелками с очисткой газов в трубе Вентури и двух аппаратах с волокнистыми фильтрами: 1 - концентратор; 2 - погружная горелка (3 шт.); 3 - труба Вентури; 4 - брызгоголовушка с волокнистым фильтром; 5 - туманоуловитель с волокнистым фильтром; 6 - емкость; 7 - насос

При концентрировании отработанной серной кислоты после процессов денитрации и концентрирования азотной кислоты на заводах отрасли производства энергонасыщенных материалов необходимо получать серную кислоту с повышенной концентрацией до 92%. Для этого процесс концентрирования кислоты ведут в две или три ступени контакта фаз. Увеличение числа ступеней до двух или трех требует статика процесса.

Из кривых рис.3.7 видно, что с учетом начальной и конечной влажности воздуха, а также с учетом начальной, промежуточной

и конечной температуры кислоты минимальное число ступеней контакта фаз равно 2. При этом совершенно не учитываются экологические особенности технологии.

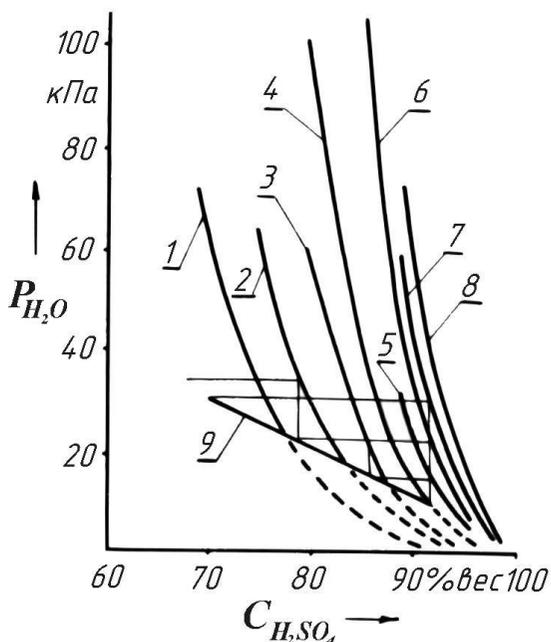


Рис. 3.7. Графическое определение числа теоретических ступеней контакта фаз при получении 92% - ной серной кислоты методом выпаривания воды из раствора: 1 - 8 - равновесные линии при различной температуре кислоты, °С: 1 - 160; 2 - 180; 3 - 200; 4 - 220; 5 - 230; 6 - 250; 7 - 260; 8 - 270; 9 - рабочая линия

Много десятилетий при создании промышленных концентраторов на первое место ставилась лишь простота и надежность аппаратов. Высокая агрессивность горячей серной кислоты не давала возможности вводить в конструкции аппаратов, какие бы то ни было дополнительные элементы. Схема двухступенчатого

концентрирования кислоты в барботажном аппарате типа «Хемико» представлена на рис.3.8, а в распылительных аппаратах типа Вентури - на рис.3.9 [105] . Сепарация фаз после каждой барботажной ступени осуществляется в поле гравитационных сил, а после каждой распылительной ступени - в поле центробежных сил в циклонах.

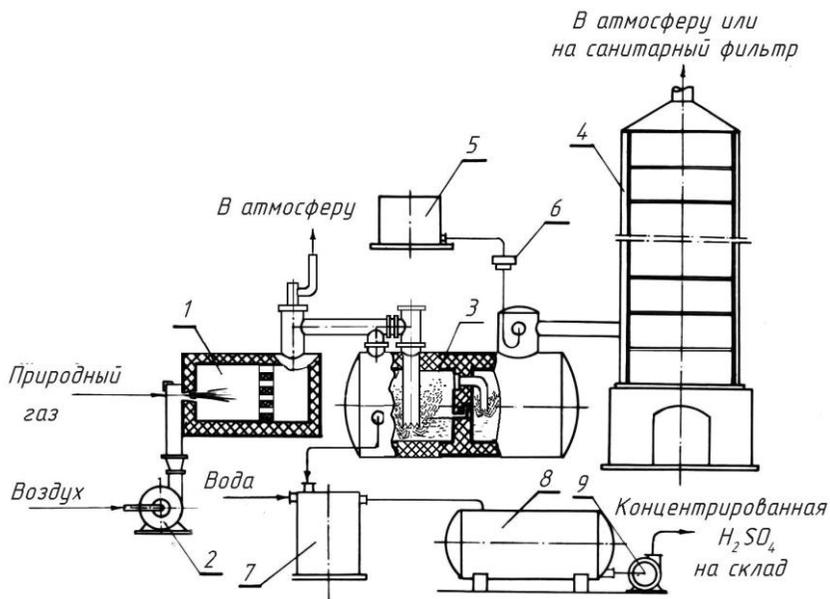


Рис. 3.8. Схема наиболее распространенной установки концентрирования серной кислоты в двухступенчатом барботажном аппарате «Хемико»: 1 - топка; 2 - воздуходувка; 3 - концентратор; 4 - электрофильтр; 5 - напорный бак; 6 - регулятор расхода кислоты; 7 - холодильник; 8 - сборник; 9 - насос

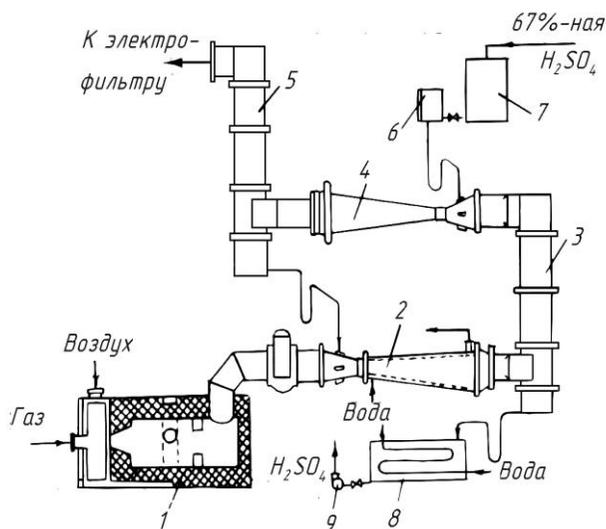


Рис. 3.9. Схема установки двухступенчатого концентрирования серной кислоты в распылительных аппаратах типа «труба Вентури»:

- 1 - топка; 2 - труба-концентратор; 3,5 - циклоны; 4 - труба-туманоуловитель; 6 - дозатор; 7 - напорный бак;
8 - холодильник; 9 - насос

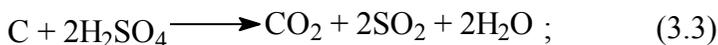
Очистка отходящих газов от тумана серной кислоты как после барботажных, так и после распылительных аппаратов осуществляется в электрофильтрах.

Применение электрофильтров обосновано тем, что внутри действующих концентраторов образование тумана серной кислоты неизбежно. Основным генератором паров серной кислоты является первая ступень, а основным генератором тумана - вторая ступень. На второй ступени наблюдается резкое пересыщение газовой фазы парами серной кислоты, которые относительно быстро превращаются в туман [102]. Кроме того, на практике на первой ступени контакта фаз образуются зоны локального перегрева кислоты, и концентрация паров серной кислоты в га-

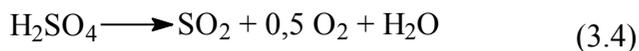
зовой фазе резко увеличивается. Локальные перегревы кислоты делают неизбежными не только туманообразование, но и термическое разложение серной кислоты с образованием диоксида серы [7].

Хотя равновесная концентрация диоксида серы как над разбавленной (70%), так и над продукционной (92-93)% серной кислотой равна нулю, в процессе концентрирования серной кислоты кроме тумана образуется диоксид серы. Основными причинами образования SO₂ являются следующие:

1) неполное сгорание топлива в топке устаревших конструкций с фронтальной подачей топлива и воздуха для горения приводит к низкой величине теплонапряжения в этих топках, которое находится на уровне $(3-5) \cdot 10^3$ ккал/м³·ч. В современных топках эта величина составляет $(3-5) \cdot 10^5$ ккал/м³·ч. Из-за неполного сгорания топлива в топке в концентраторе протекают побочные реакции с образованием SO₂ [54]:



2) термическое разложение серной кислоты внутри концентратора с образованием диоксида серы, возникающее преимущественно в первой ступени концентратора в результате локальных перегревов кислоты:



Из-за локальных перегревов образуется повышенный газовый выброс и увеличивается скорость коррозии конструкции концентраторов. Именно по этой причине относительно быстро выходит из строя первая ступень распылительного аппарата типа трубы Вентури и первая барботажная труба в аппарате Хемико. Высокая скорость газа в распылительной трубе Вентури, достигающая 80 - 160 м/с, приводит к дополнительной эрозии керами-

ческих стенок аппарата. Срок непрерывной работы распылительной трубы Вентури составляет всего 3-6 месяцев.

С целью ликвидации указанных недостатков в патенте США предлагается принципиально по-другому осуществлять контакт фаз в трубе Вентури, а именно, входящую в аппарат кислоту не распыляют на капли, а раскручивают в виде вращающегося слоя жидкости на стенках аппарата [106]. При этом вращающийся слой жидкости защищает стенки аппарата от перегревов. Труба Вентури по патенту США устанавливается не горизонтально, а вертикально (рис. 3.10).

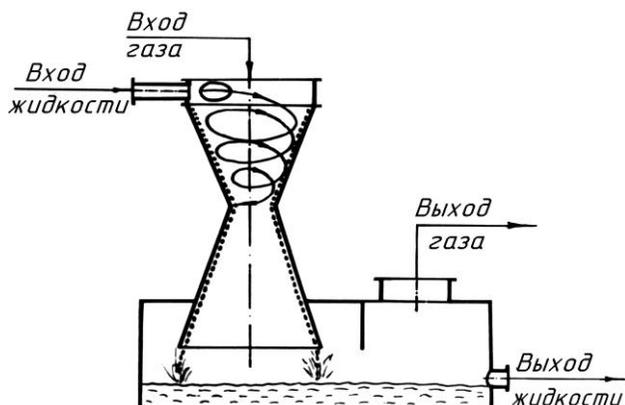


Рис. 3.10. Схема вертикальной трубы Вентури с орошаемыми стенками для концентрирования серной кислоты

При этом скорость газа в горловине трубы уменьшена в 4 - 8 раз. Однако этот аппарат применяют при концентрировании кислоты только до концентрации 70%. На практике наибольшее распространение получили барботажные аппараты фирмы «Хемико». Срок их надежной работы достигает 5 лет и более. Каждые 3-6 месяцев заменяют барботажные трубы, так как они изготовлены из хромистого чугуна и вследствие коррозии

быстро выходят из строя. Путем реконструкции барботажных концентраторов разработаны струйно-щелевые концентраторы, имеющие более высокую производительность (рис. 3.11) [107]. В струйно-щелевых концентраторах вообще нет барботажных труб между ступенями контакта фаз. Струйные щели, образованные поперечными перегородками, обеспечивают повышение пропускной способности аппарата по газовой фазе.

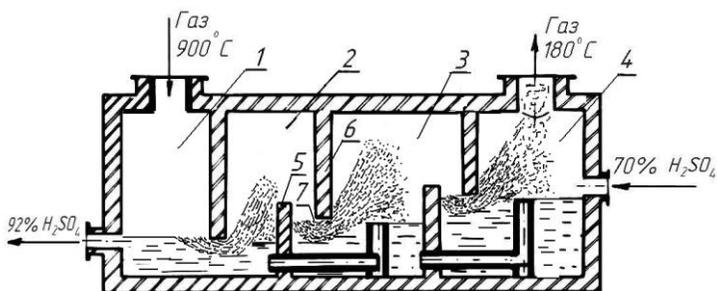


Рис. 3.11. Схема струйно-щелевого концентратора серной кислоты: 1 - труба подвода горячих топочных газов; 2,3,4 - первая, вторая и третья камеры по ходу газа соответственно; 5,6 - нижняя и верхняя перегородки соответственно; 7 - щель между уровнем жидкости и верхней перегородкой

Достигнутая производительность по продукционной кислоте составила 270 т/сут. Очистка отходящих газов после струйно-щелевого аппарата осуществляется в двух параллельно установленных электрофильтрах. Газовый выброс остается большим как по туману серной кислоты, так и по диоксиду серы.

Обеспечить снижение потерь серной кислоты позволяет технология концентрирования серной кислоты под вакуумом. Технология и оборудование концентрирования серной кислоты под вакуумом разработаны иностранными фирмами и носят в основном рекламный характер.

На рис. 3.12 представлена схема двухступенчатой технологии концентрирования серной кислоты под вакуумом, разработанной компанией “BOWAS – INDUPLAN CHEMIE”.

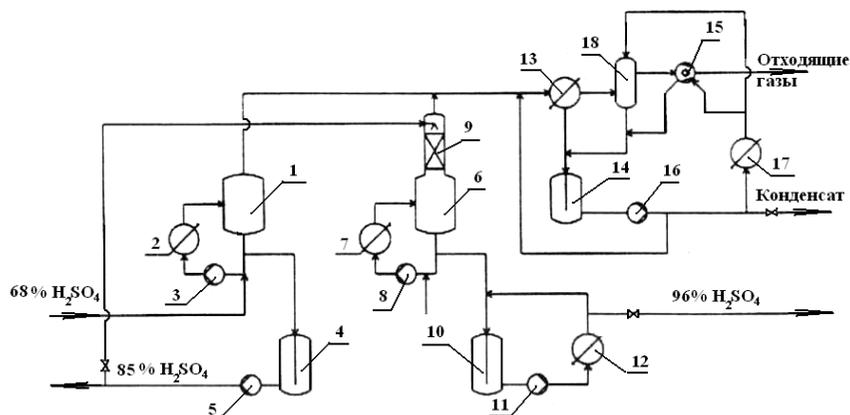


Рис. 3.12 Схема двухступенчатого технологического процесса концентрирования серной кислоты под вакуумом: 1 – выпарной аппарат 1-ой ступени; 2 – кипятильник; 3 – циркуляционный насос; 4 – емкость; 5 – насос; 6 - выпарной аппарат 2-ой ступени; 7 – кипятильник; 8 – циркуляционный насос; 9 – промывная колонна; 10 – емкость; 11 – насос; 12 – холодильник; 13 – конденсатор; 14 – емкость; 15 – вакуум – насос; 16 – насос; 17 – холодильник вакуум – насоса; 18 – промывная колонна

Технология позволяет получить серную кислоту концентрацией 96% масс. На первой ступени 68% отработанная H_2SO_4 поступающая из колонны денитрации укрепляется до 85% масс при вакууме в 80 мбар. в вертикальном выпарном аппарате 1. Серная кислота нагревается в кипятильнике 2 с принудительной циркуляцией насосом 3. Отвод образующихся паров осуществляется вакуум-насосом 15. Серная кислота концентрации 85% из выпарного аппарата поступает самотеком в емкость 4. Из этой емкости часть кислоты перекачивается насосом 5 в колонну денитрации, а остаток кислоты подается во вторую

ступень для дальнейшего концентрирования. Во второй ступени серная кислота укрепляется до 96% масс. Концентрирование осуществляется в вертикальном выпарном аппарате второй ступени 6 с помощью кипятильника 7 с принудительной циркуляцией насосом 8 при вакууме порядка 80 мбар. Образующиеся пары отводятся вакуум - насосом 15. Пары из второй ступени содержат до 40% H_2SO_4 , что обусловлено высоким давлением паров серной кислоты над 96% серной кислотой. Поэтому пары проходят через промывную колонну 9, где они промываются кислотой с первой ступени.

Полученная 96% серная кислота поступает в ёмкость 10 и смешивается с охлаждённой серной кислотой. Смесь охлаждается в холодильнике 12. Далее крепкая 96% серная кислота направляется в хранилище.

Пары и газы, выделяющиеся в выпарных аппаратах, предварительно охлаждаются путём впрыска конденсата, а затем конденсируются в конденсаторе 13. Конденсат поступает в ёмкость 14 для сбора конденсата. Перекачка охлаждённого конденсата осуществляется насосом 16. Оставшиеся пары и газы ещё раз охлаждаются в промывной колонне 18 с помощью охлаждённого конденсата. Оставшийся газ вакуумным насосом 15 выбрасывается в атмосферу. К недостаткам технологии относится образование конденсата в виде слабой серной кислоты, который необходимо утилизировать. Также возникает необходимость глубокой денитрации отработанной серной кислоты от остатков азотной кислоты, оксидов азота и нитросоединений перед подачей слабой серной кислоты в выпарной аппарат первой ступени. Технология концентрирования серной кислоты под вакуумом является дорогостоящей вследствие применения для изготовления оборудования тантала и специальных покрытий. Корпуса выпарных аппаратов изготовлены из стали с покрытием эмалью или стеклом, а кипятильники и насосы изготовлены из тантала.

Необходимо отметить, что получение серной кислоты максимальной крепости в вакуумной установке позволяет свести к минимуму рециркуляцию воды с серной кислотой и понизить производственные расходы на регенерацию отработанных кислот. Поэтому данная технология является перспективной и ее внедрение на заводах отрасли задерживается из-за ее дороговизны.

Малоотходных концентраторов серной кислоты работающих при повышенном давлении пока нет. В литературе не сформулированы основы разработки малоотходных концентраторов. Следует отметить, что в работах [101,102] были изложены предложения Амелина А.Г. по усовершенствованию барботажного многоступенчатого концентратора серной кислоты. Суть его предложения сводилась к попытке ликвидировать пересыщение газовой фазы на второй ступени контакта фаз барботажного концентратора «Хемико». Однако при этом автор не учел гидродинамические особенности барботажного аппарата по брызгоуносу кислоты и не предложил пути ликвидации локальных перегревов кислоты на первой ступени контакта фаз. Поэтому идея Амелина А.Г. не дала положительных результатов. Газовый выброс после концентратора остался большим.

Однако в настоящее время при разработке новых концентраторов идея Амелина А.Г. не устарела. Анализ физико-химических основ процесса концентрирования серной кислоты, с точки зрения малоотходности, показывает следующее. Известно, что при двухступенчатом концентрировании серной кислоты и работе топок на природном газе концентрация тумана серной кислоты непосредственно после промышленного концентратора находится в пределах $30 - 40 \text{ г/м}^3$. На отдельных заводах при работе топок на мазуте резко возрастает не только концентрация тумана серной кислоты, но и концентрация диоксида серы. Суммарная концентрация кислотных компонентов после электрофилтра увеличивается при этом с $0,4$ до 4 г/м^3 . Трудность

улова тумана серной кислоты начинается с того, что частицы тумана серной кислоты малы. Размеры частиц тумана тем меньше, чем меньше концентрация паров серной кислоты в газе. Зависимость радиуса и числа частиц от концентрации паров серной кислоты в газе представлено на рис. 3.13 [108]. По результатам наших исследований средний размер частиц составляет 1 мкм [109].

Высокая температура кипения серной кислоты, способность серной кислоты образовывать гидратные соединения с водой и мелкодисперсность тумана приводят к тому, что в промышленных условиях туман серной кислоты стелется над землей порой на несколько километров.

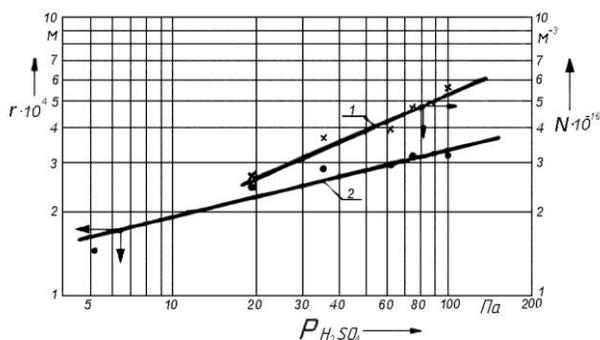


Рис. 3.13. Зависимость числа (1) и радиуса (2) частиц тумана серной кислоты от концентрации паров серной кислоты в газе

По данным проведенных нами экспериментальных исследований эффективность орошаемого волокнистого фильтра из иглопробивного полипропилена по улову тумана серной кислоты находится в пределах 40 - 95% [110]. В настоящее время разрабатаны фильтрующие кислотостойкие материалы из: полипропилена, фторопласта, углеграфита и стекловолокна. Чаще всего

это иглопробивные фильтрующие материалы. Направление применения фильтрующих материалов для очистки отходящих газов от тумана серной кислоты является перспективным [109 - 124].

Орошаемые волокнистые фильтры при высокой концентрации смеси паров и тумана серной кислоты на входе обеспечивают степень очистки газа до 90 - 95% . Следует особо отметить, что волокнистые фильтры из иглопробивного полипропилена требуют предварительного охлаждения газа. Температура плавления полипропилена 155°C, а температура газов после промышленного барботажного концентратора 165 - 180°C. Кроме того, волокнистые фильтры необходимо помещать между двух слоев сеток и крепить на каркасе из кислотостойкой стали. Лучшая по кислотостойкости сталь марки 06ХН28МДТ выдерживает в среде серной кислоты температуру не более 80°C [125]. Все это создает трудности, которые необходимо решать при проектировании промышленной технологии газоочистки с волокнистыми фильтрами.

Полипропиленовый фильтр может найти применение для эффективного улова брызг серной кислоты после концентраторов при условии предварительного охлаждения газового потока (рис. 3.14).

Наибольшее применение для улова брызг и тумана серной кислоты в производстве серной кислоты контактным методом нашли стекловолокнистые фильтры. Очистка отходящих газов от брызг и тумана обычно происходит в две стадии: вначале очистка от более крупных частиц – брызг, а затем от тумана.

Эффективный пакет фильтров представляет собой комбинацию слоев материала различного назначения: фильтровальные слои чередуются с дренажными слоями. Фильтровальные слои служат для укрупнения частиц, а дренажные – для вывода жидкости из системы. В качестве фильтровальных слоев применяются стекловолокнистый, а в качестве дренажных – фторопластовый или базальтовый материалы.

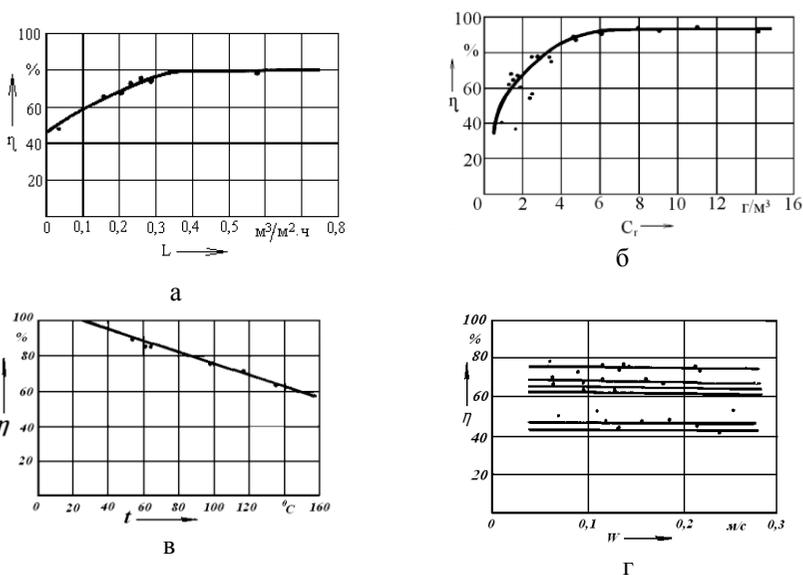


Рис. 3.14. Зависимость эффективности улова смеси паров и тумана серной кислоты двухслойным орошаемым волокнистым полипропиленовым иглопробивным фильтром при плотности упаковки слоя $350 \text{ г}/\text{м}^3$, толщине слоя 6 мм и диаметре волокна 20-25 нм: а) от плотности орошения фильтра водой; б) от концентрации смеси паров и тумана серной кислоты в газовой фазе на входе; в) от температуры газа; г) от скорости газа при различных плотностях орошения фильтра водой, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4; 5 - 0,5; 6 - 0,6

Улов микрокапельного брызгоуноса из отходящих газов осуществляется обычно двух - трехслойными фильтрами. При использовании волокнистых фильтров без дренажного слоя, жидкость, стекающая по наружной стороне волокнистого фильтра, иногда вторично уносится в выходящий чистый газ. Этот вторичный унос увеличивается при более высоких нагрузках по брызгам и туману, а также при более высоких скоростях газового потока. Для эффективного улова брызг и тумана необходимо применение многослойных фильтров с обеспечением эффективного дре-

нажа уловленной жидкости между слоями с целью предотвращения вторичного уноса частиц жидкости с поверхности фильтра. Нами проведены исследования многослойных фильтров различных комбинаций [126, 127]. Определено, что для эффективного улова тумана серной кислоты необходимо увеличение числа слоев фильтрации. При высокой концентрации брызг и тумана серной кислоты и высоких скоростях фильтрации необходимо использовать два дренажных слоя для отвода уловленной жидкости. Первый дренажный слой служит для отвода крупных капель и брызг серной кислоты, уловленных в первых слоях фильтрации, а второй слой служит для отвода уловленных частиц тумана. В результате проведенных исследований для промышленных испытаний был предложен пакет следующего вида: 4 слоя стекловолокна; 2 слоя фторина; 3 слоя стекловолокна; 2 слоя фторина; 4 слоя стекловолокна. Разделение процесса фильтрования на два этапа позволяет повысить эффективность улова.

Эффективность упомянутого пакета при гидравлическом сопротивлении 2,3 кПа, скорости фильтрации 0,15 м/с и входной концентрации порядка 1 г/м³ составляет 98-99%. Для данного пакета были построены графики зависимостей гидравлического сопротивления от скорости фильтрации (рис. 3.15) и эффективности от входной концентрации (рис. 3.16).

Внедрение данного пакета фильтров позволяет резко сократить газовые выбросы тумана серной кислоты в атмосферу. Учитывая тот факт, что эффективным способом укрупнения частиц тумана серной кислоты является охлаждение отходящих газов, а охлаждение - это необходимое условие для обеспечения коррозионной стойкости каркасов волокнистых фильтров, можно предположить возможность промышленного применения в качестве аппаратов очистки отходящих газов от брызг и тумана серной кислоты брызгоуловителей с волокнистыми фильтрующими элементами.

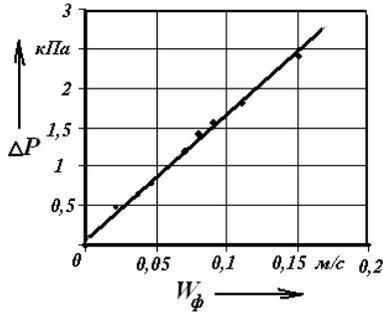


Рис. 3.15. Зависимость гидравлического сопротивления предложенного пакета фильтров от скорости фильтрации газа

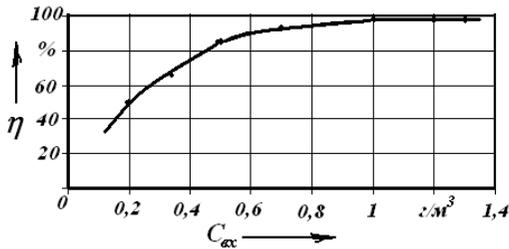


Рис. 3.16. Зависимость эффективности фильтра от входной концентрации тумана серной кислоты

Однако, кроме тумана серной кислоты, есть еще и диоксид серы. Трудность улова диоксида серы делает актуальной задачу не газоочистки, а поиска путей предотвращения термического разложения серной кислоты внутри концентратора. Следует отметить, что равновесная упругость диоксида серы как над входящей, так и над продукционной кислотой практически равна нулю. Образование диоксида серы в газовом выбросе в результате термического разложения серной кислоты является результатом несовершенства первой ступени концентратора. Это озна-

чает, что при условии предотвращения процессов образования тумана на ступенях и разложения серной кислоты до диоксида серы на первой ступени многоступенчатую технологию концентрирования серной кислоты можно сделать экологически чистой. Основным доказательством этому является тот факт, что равновесная упругость паров кислоты над последней ступенью (по ходу газа) практически равна нулю.

При создании малоотходной технологии концентрирования серной кислоты важнейшими этапами являются следующие:

1) ликвидация локальных перегревов серной кислоты на первой ступени контакта фаз для предотвращения процесса образования диоксида серы;

2) ликвидация пересыщения газовой фазы парами серной кислоты на второй и последующих ступенях контакта фаз для предотвращения процесса образования тумана серной кислоты;

3) разработка новой конструкции брызготуманоуловителя для обеспечения современных санитарных норм

Для выполнения этих этапов нам потребовалось создать несколько пилотных и опытно-промышленных установок. Для создания промышленных образцов потребовалось 10 лет. Первый опытно-промышленный аппарат сдан в непрерывную эксплуатацию в 1989 году. Новый аппарат обеспечил резкое сокращение материалоемкости. Он работает без электрофилтра. Масса одной ступени контакта фаз нового аппарата сокращена с 70 т до 500 кг. Достигнуто сокращение концентрации тумана серной кислоты и диоксида серы с 30 до 0,3 г/м³.

Поставленные задачи потребовали разработки новой конструкции первой по ходу газа ступени контакта фаз. Известные конструкции первых ступеней контакта фаз были отвергнуты полностью. Например, распылительный аппарат типа труба Вентури и первая барботажная труба в аппарате Хемико служат от 3 до 6 месяцев и полностью выходят из строя из-за высокой температуры стенок и интенсивной коррозии. Барботажная труба

при температуре 900-1000°С погружена в жидкость и постоянно орошается снаружи брызгами кислоты. Интенсивное испарение и разложение кислоты стенках барботажной трубы приводит к повышенной концентрации паров кислоты и диоксида серы в газовой фазе. Труба Вентури задумывалась Поляковым М.Я. [105] такой формы и с такой скоростью газа, чтобы жидкость распылялась только в объеме пространства трубы и не попадала на перегретые стенки аппарата. Температура стенок трубы Вентури достигает 1000°С. Однако, при скорости газа в горловине трубы около 80 м/с реализуется высокоразвитый турбулентный режим течения газа. При этом происходит интенсивное перемешивание газа и неизбежное попадание мелкодисперсных капель жидкости на горячие стенки трубы. Попадание капель серной кислоты на стенки трубы приводит к процессу быстрого испарения кислоты и быстрого термического разложения. В этой связи американский принцип проектирования трубы Вентури с низкоскоростным нисходящим потоком фаз и вращением слоя жидкости на стенках трубы является с точки зрения малоотходности процесса безусловно правильным. По проекту США температура стенок вихревой трубы Вентури равна температуре жидкости. При этом не образуется повышенная концентрация паров кислоты и не образуется диоксид серы. Недостатком является лишь низкая производительность и относительная сложность многоступенчатой компоновки. При многоступенчатой компоновке появляются футерованные газоходы и технология превращается в каскад одноступенчатых аппаратов, соединенных газоходами. Надежность такой технологии становится низким и определяется надежностью газоходов.

Следующим специфичным требованием для ликвидации локальных перегревов кислоты на первой ступени контакта фаз является необходимость сокращения объема жидкой фазы на ступенях. В барботажном аппарате и в аппарате с погружными горелками масса кислоты на ступени достигает 10 - 30 т.

Обеспечить интенсивное перемешивание такого большого количества кислоты на ступенях трудно. Поэтому непосредственно под барботажной трубой концентрация кислоты существенно выше средней концентрации на ступени. Известно, что с повышением концентрации кислоты в жидкости наблюдается резкое увеличение концентрации паров серной кислоты в газовой фазе. Уравнение зависимости равновесной концентрации паров серной кислоты в газе от ее концентрации в жидкости имеет вид

$$P_{\text{H}_2\text{SO}_4} = K_1 \left[\text{H}_2\text{SO}_4 \right], \quad (3.5)$$

где $\left[\text{H}_2\text{SO}_4 \right]$ - концентрация серной кислоты в жидкости, % масс.

Не менее резкая зависимость концентрации паров серной кислоты в газе наблюдается и при увеличении локальной температуры:

$$P_{\text{H}_2\text{SO}_4} = K_2 \cdot t^{11},$$

где t - температура, °С.

Если на первую ступень барботажного аппарата поступает кислота с концентрацией порядка 80%, а концентрация продукционной кислоты составляет 92%, то под барботажной трубой эта концентрация превышает 96%. Поэтому применение барботажных аппаратов оправдано только их простотой, а по физическому смыслу они не соответствуют малоотходным принципам проектирования технологии. Основное сопротивление массопередаче в процессе концентрирования серной кислоты на первой ступени описывается уравнением

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_r} + \frac{m}{\beta_j}, \quad (3.6)$$

где: K - коэффициент массопередачи; $\beta_{г}, \beta_{ж}$ - коэффициенты массоотдачи в газе и жидкости соответственно; m - коэффициент фазового равновесия.

Для процесса десорбции воды в пределах изменения концентрации серной кислоты (88 - 92)% и температуры кислоты (200 - 230)°С константа равновесия « m » находится в пределах 2 - 2,86. Из уравнения (3.6) видно, что для интенсификации процесса десорбции воды на первой ступени необходима прежде всего турбулизация жидкости. С этой позиции действующие аппараты не удовлетворяют требованиям проведения процесса. В барботажных аппаратах объем жидкости вообще не турбулизован, так как ее на ступени более 10 т, а в распылительных аппаратах типа трубы Вентури высоко турбулизована газовая фаза, а не жидкость [128].

Следует отметить, что в соответствии с этими требованиями более удачным является струйно-щелевой концентратор. Поэтому струйно-щелевой концентратор обеспечил увеличение производительности, но не дал качественного скачка по сокращению кислотных газовых выбросов. Современные санитарные нормы очистки газов от смеси тумана серной кислоты и диоксида серы обеспечиваются лишь при дополнительной очистке газов в эжекционном скруббере. Схема эжекционного скруббера конструкции ДНИХТИ представлена на рис. 3.17 [129].

Эжекционный скруббер представляет собой вертикальный аппарат, совмещенный с трубой выброса газов в атмосферу. Аппарат условно можно разделить на две зоны: верхняя - это зона смешения отходящих газов с диспергированной жидкостью или зона абсорбции паров кислоты, нижняя - зона сепарации фаз. Эжекция осуществляется потоком жидкости, распыленной в 12 форсунках.

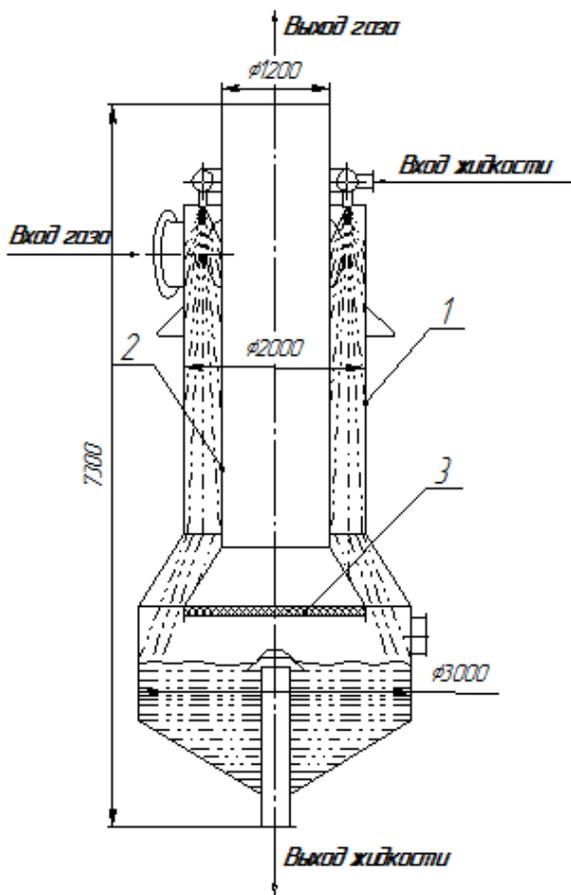


Рис. 3.17 Схема эжекторного скруббера ДНИХТИ: 1 - корпус; 2 – труба выхода газа; 3 – каплеуловитель

Распыленная жидкость движется вниз, увлекая за собой газовый поток, смешивается с ним и в нижней части аппарата отделяется от газа за счет гравитационных сил. Для повышения степени разделения фаз в нижней части аппарата имеется решетка с отбойными

элементами. Газовый поток внизу разворачивается и уходит вверх из аппарата по центральной трубе. Жидкость из аппарата отводится в емкость, из которой насосом возвращается на циркуляцию. В емкость подпитывается аммиачная вода. Расход 25% - ной аммиачной воды устанавливается так, чтобы концентрация образующихся солей находилась в пределах 20 - 30%. Полученный раствор обеспечивает нейтрализацию газового потока.

Затем раствор используется на стадии восстановления остатков азотной кислоты и растворенных оксидов азота в отработанной кислоте после денитрации отработанных кислот на линии перед концентрированием серной кислоты. Эжекционный скруббер является эволюцией развития форсуночного скруббера. Перед созданием эжекционного скруббера обрабатывалось несколько разновидностей форсуночных скрубберов. Каждый из них устанавливался непосредственно на крышу электрофилтра.

Схема форсуночного скруббера НИИХП представлена на рис.3.18.

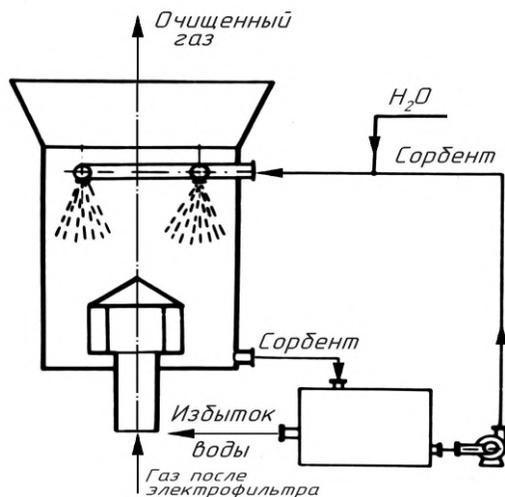


Рис.3.18. Схема форсуночного скруббера

Следует отметить, что скруббер обеспечивал резкое сокращение газовых выбросов и являлся наиболее простым по конструкции. Причины того, что скруббер не стали применять на практике, были следующие. При потере герметичности днища скруббера сорбент попадал на электроды электрофилтра и выводил его из строя. При нейтрализации отходящих газов аммиачной водой часть образующихся солей уносилась отходящими газами, а оставшаяся часть сливалась в сточные воды. Для ликвидации сточных вод прорабатывался вариант использования полученного солевого раствора для восстановления остаточной азотной кислоты перед концентрированием серной кислоты.

Однако материальный баланс не сходился, поскольку диоксида серы после барботажных аппаратов было слишком много. Обе известные разновидности скрубберов объединяет одна основная задача - необходимость нейтрализации диоксида серы и остатков тумана серной кислоты раствором аммиачной воды. Становится очевидным, что образование диоксида серы в действующих концентраторах было неизбежным. Основная причина этого заключалась в локальных перегревах серной кислоты на первой по ходу газа ступени контакта фаз. Поэтому разработка новой конструкции малоотходного концентратора серной кислоты, обеспечивающего сокращение локальных перегревов кислоты на первой ступени контакта фаз, является самой главной задачей. Эта задача не решена ни в барботажном, ни в распылительном, ни в струйно-щелевом аппаратах. Задача решена частично лишь в орошаемой низкоскоростной вихревой трубе Вентури. Однако у создателей орошаемой трубы нет рекомендаций для ликвидации туманообразования. Кроме того, этот аппарат не испытан для получения относительно крепкой кислоты и не обеспечивает высокой производительности.

Нами предложен новый принцип проектирования первой ступени концентратора, обеспечивающий резкое сокращение локальных перегревов кислоты, сокращение процессов образова-

ния диоксида серы при высокой эффективности процессов тепломассообмена. Этот принцип заключается в обеспечении за счет энергии горячего газового потока восходящего движения вращающегося на стенке высокотурбулизированного слоя жидкости. Разработанный принцип проектирования может быть реализован в простейших вихревых устройствах с односплоевым тангенциальным входом газа.

Эффективность вихревого односплоевого контактного устройства была проверена на пилотной и опытно-промышленной установках [130,131]. Вихревое контактное устройство диаметром 0,8 м при пропускной способности по газу 30000 м³/ч обеспечило коэффициент полезного действия по передаче тепла от горячих газов к кислоте до 98%.

Схема испытанного опытно-промышленного вихревого футерованного аппарата представлена на рис. 3.19. Гидравлическое сопротивление аппарата при производительности по продукционной кислоте 200 т/сут составляет 3 кПа. Количество кислоты в аппарате составляет около 50 кг, что на два порядка меньше, чем в барботажном аппарате.

Вращающийся слой жидкости надежно предотвращает локальный перегрев кислоты и образование диоксида серы. Аппарат работает следующим образом. Газ входит в аппарат снизу при температуре 900–1000⁰С. Кислота поступает в вихревое устройство снизу, раскручивается горячим газовым потоком, и раскрученный слой кислоты движется вверх. Вращающийся слой жидкости внизу непрерывно диспергируется струей газового потока. Температура горячего газового потока внутри вихревого устройства уменьшается с 1000 до 300⁰С. Из вихревого контактного устройства вращающийся слой жидкости поступает в зону сепарации фаз. Кислота разлетается на стенки аппарата, стекает в карман и самотеком выводится из аппарата, а газовый поток поступает на следующую ступень контакта фаз. Аппарат, представленный на рис. 3.19 б, отличается лишь тем, что подво-

дящий газоход размещен внутри аппарата. Такое техническое решение повышает герметичность газоходов установки.

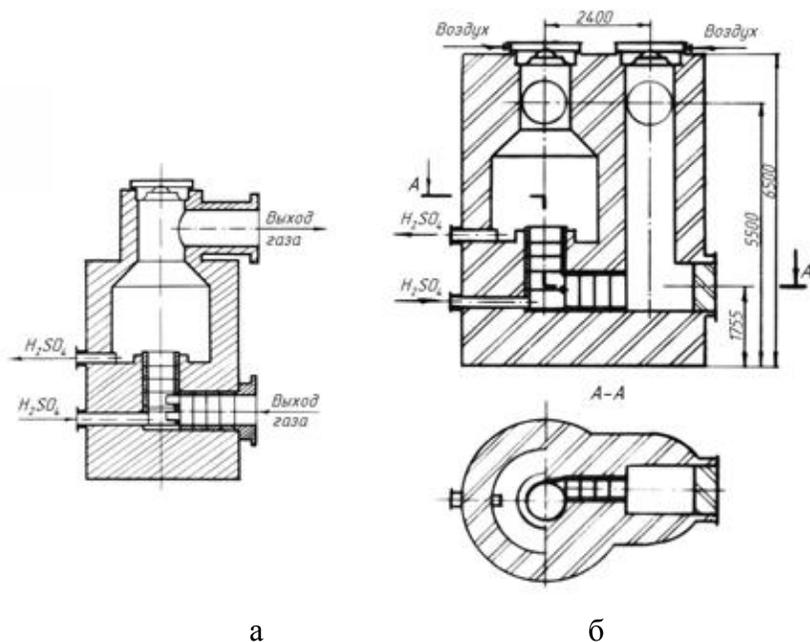


Рис. 3.19. Схема опытно-промышленного вихревого одноступенчатого футерованного концентратора серной кислоты: а) первый опытно-промышленный вихревой концентратор (испытан на предприятиях Казани и Стерлитамака); б) модифицированный промышленный вихревой концентратор, обеспечивающий возможность монтажа каскада аппаратов без газоходов

На рис. 3.20 представлена технологическая схема концентрирования серной кислоты в вихревых одноступенчатых аппаратах, прошедшая опытно – промышленные испытания на химических заводах г. Казани и Стерлитамака [132].

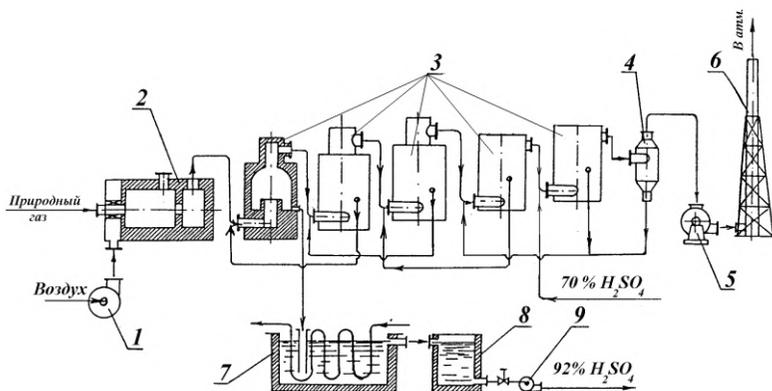


Рис. 3.20. Схема технологического процесса концентрирования серной кислоты в футерованных вихревых одноступенчатых аппаратах: 1 – воздуходувка; 2 – топка нагрева газов; 3 – концентраторы; 4 – брызгоголовушка; 5 – газодувка; 6 – труба выброса газов; 7 – холодильник; 8 – сборник; 9 – насос

Вращение высокотурбулизированного слоя жидкости на цилиндрической стенке вихревого устройства позволило ликвидировать высокую температуру стенок и ликвидировать термическое разложение серной кислоты.

Футерованные одноступенчатые аппараты могут работать как концентраторы, так и газоочистные устройства. Брызгоунос кислоты из аппаратов не превышает 1%. С созданием вихревого одноступенчатого аппарата решена первая из поставленных задач по сокращению локальных перегревов кислоты и сокращению процессов образования диоксида серы. На фотографиях рис. 3.21 представлены промышленные вихревые футерованные одноступенчатые аппараты внедренные в Стерлитамакском ФКП «Авангард».

Концентрация диоксида серы в газовой фазе уменьшилась по сравнению с барботажным аппаратом с 1,0 до 0,08 г/м³. Резкое сокращение локальных перегревов кислоты на первой ступени

контакта фаз позволило перейти к научно-обоснованному проектированию последующих ступеней контакта фаз, где главной задачей является предотвращение образования тумана из паров серной кислоты.

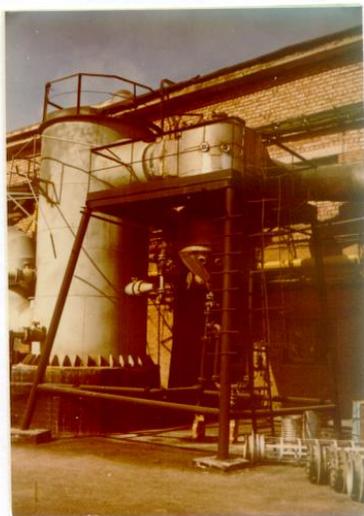
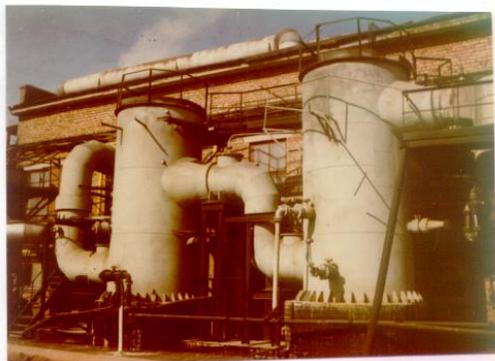


Рис. 3.21. Вихревые футерованные одноступенчатые аппараты
(г. Стерлитамак)

3.2. Основы малоотходной абсорбции паров серной кислоты на второй и последующих ступенях контакта фаз концентратора

Под малоотходностью второй и последующих ступеней контакта фаз концентратора подразумевают абсорбцию паров серной кислоты в режиме без образования тумана серной кислоты. Осуществление такого режима резко увеличит общую степень улова паров кислоты и позволит отказаться от электрофилтра, который является дорогим и громоздким. Для выполнения поставленной задачи проанализируем основы туманообразования и дополним их методикой расчета ступени контакта фаз концентратора серной кислоты, работающего в режиме без образования тумана кислоты. В отечественной науке теоретические основы конденсации паров серной кислоты впервые описал Амелин А. Г. [102]. В зарубежной литературе исследованию процессов туманообразования также уделено большое внимание [133 - 139]. Однако физический смысл явлений туманообразования в промышленных концентраторах серной кислоты пока полностью не раскрыт, нет методики расчета малоотходной технологии и высокоэффективных конструкций аппаратов. Энергия, необходимая для образования капли тумана, определяется выражением [140]:

$$W = \frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3R^2 \cdot T^2 \cdot \rho^2 \cdot \ln^2 S} , \quad (3.7)$$

где σ - поверхностное натяжение капли, $\text{дин} \cdot \text{см}^{-1}$;

M - масса одного моля жидкости;

R – универсальная газовая постоянная, равная

$$8,315 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

T - температура, К;

ρ - плотность жидкости, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$;

S - степень пересыщения.

Скорость образования зародышей в пересыщенном паре определяется по уравнению Френкеля [102]:

$$I = K \cdot e^{-A}, \quad (3.8)$$

где K - кинетический множитель, равный

$$K = 10^{26} \frac{\alpha}{S \cdot \rho} \left(\frac{P}{T} \right)^2 (M \cdot \sigma)^{1/2},$$

$$A = \frac{17,6}{\ln^2 S} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \left(\frac{\sigma}{T} \right)^3,$$

где α - коэффициент конденсации.

Значение критического пересыщения пара при гомогенной конденсации в отсутствие газовых ионов рассчитывается по уравнению [102]:

$$\lg S_{\text{кр}} = C \frac{M}{\rho} \left(\frac{\sigma}{T} \right)^{3/2}, \quad (3.9)$$

где $C = 1,22 / \sqrt{\lg K}$.

При наличии в газе взвешенных капель жидкости конденсация пара наступает при пересыщении [102]:

$$\ln S_{\text{кр}} = \frac{2\sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot \eta}. \quad (3.10)$$

При наличии в газе газовых ионов [102]:

$$\ln S_{\text{кр}} = \frac{M}{RT \cdot \rho} \left(\frac{2\sigma}{\eta} - \frac{e^2}{8\pi\eta^4} \right), \quad (3.11)$$

где e – электрический заряд, абс.эл.ст.ед.

Дисперсность, численная и весовая концентрации тумана связаны зависимостью [102]

$$r = \left(\frac{3G}{4\pi\rho N} \right)^{1/3}, \quad (3.12)$$

где r – средний радиус капель (среднекубический), см;

G – весовая концентрация тумана, г/см³; ρ – плотность жидкости, г/см³; N – численная концентрация тумана, см⁻³.

Согласно работе [102] критерий пересыщения на поверхности при конденсации имеет вид:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_S > \left(\frac{dP_H}{dT} \right)_S, \quad (3.13)$$

где S – символ точки конденсации, находящейся на поверхности конденсата.

В работе [102] получено уравнение, описывающее зависимость градиента парциального давления по температуре на поверхности конденсата. Показано, что чем меньше температурный напор, тем меньше должно быть туманообразование. Проводя аналогию к процессу абсорбции паров серной кислоты, можно сделать вывод,

что чем меньше разница между концентрациями кислоты в жидкости на ближайших ступенях и чем меньше разница в температуре кислоты на ступенях, тем меньше будет туманообразование.

Если смесь в объеме насыщена, то она стремится к пересыщению при:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_B > \left(\frac{dP_H}{dT}\right)_B, \quad (3.14)$$

где B - символ точки конденсации, находящейся в объеме газовой смеси.

Однако имеющиеся теоретические основы для конденсации пара необходимо дополнить закономерностями конденсации при абсорбции. Например, если при конденсации принято считать в качестве критерия пересыщения выражение (3.13) или (3.14), то при абсорбции паров серной кислоты внутри концентратора, на наш взгляд, дополнительным критерием будет

$$\left(\frac{dP}{d[H_2SO_4]_S}\right) > \left(\frac{dP_H}{d[H_2SO_4]_S}\right), \quad (3.15)$$

где $[H_2SO_4]_S$ - концентрация серной кислоты в жидкости в точке абсорбции газа.

Ранее было показано, что для малоотходного концентрирования серной кислоты, прежде всего, необходимо обеспечить сокращение концентрации паров серной кислоты и диоксида серы, образующихся на первой по ходу газа ступени контакта фаз. Сформулированы пути решения задачи, разработана конструкция первой ступени контакта фаз, создан промышленный аппарат и получены положительные результаты его испытаний. Новая первая ступень обеспечила сокращение нежелательных процессов в десятки раз. Однако при получении концентрированной кислоты предотвратить газовый

выброс паров кислоты после первой ступени невозможно. Абсорбировать пары кислоты в одну ступень практически невозможно, ибо нарушается допустимая степень пересыщения газовой фазы и пары кислоты переходят в туман. Поэтому необходима многоступенчатая абсорбция паров кислоты. Возникают очевидные вопросы: сколько должно быть таких абсорбционных ступеней, какая концентрация и температура кислоты в жидкости и газе является допустимой, какие коэффициенты массоотдачи должны быть на ступенях, стыкуются ли эти специфичные требования с тепловым и материальным балансом процесса концентрирования в конкретных конструкциях аппаратов и, наконец, какими должны быть сами аппараты?

Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо проанализировать математические модели совокупности одновременно протекающих процессов абсорбции паров серной кислоты и десорбции паров воды в условиях докритического пересыщения газовой фазы парами серной кислоты.

В общем виде степень пересыщения газа определяется выражением

$$S = \frac{C}{C_p}, \quad (3.16)$$

где: C - текущая концентрация паров компонента в газовой фазе; C_p - равновесная концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью.

В уравнении (3.16) мы перешли к выражению концентрации паров серной кислоты через букву C , так как на заводах обычно измеряют не давление газов (P), а концентрацию (C , г/м³). При превышении пересыщения газа критической величины ($S_{кр}$) газовая фаза наполняется туманом. В воздухе, не содержащем пылинок и ионов, величина критического пересыщения паров серной кислоты в зависимости от концентрации серной кислоты в жидкости (70 - 92%) и температуры (150 - 220°C) описывается выражением:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{кр}} = & 519 + 2,01t + 17,75 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 - 0,015t^2 + \\
 & + 0,021 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot t + 0,131 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^2 + \\
 & + 0,6 \cdot 10^{-4} \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot t^2 - 4,5 \cdot 10^{-4} \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot t,
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

где t - температура, °С.

При изменении величины пересыщения газовой фазы парами кислоты наблюдается изменение радиуса частиц тумана, которое описывается зависимостью (2.3).

В действующих промышленных двухступенчатых концентраторах серной кислоты во второй ступени контакта фаз пересыщение газовой фазы всегда выше критической величины. Известные попытки уменьшить туманообразование не позволяют полностью предотвратить этот процесс. После действующих концентраторов перед очисткой отходящих газов в электрофильтрах концентрация тумана серной кислоты обычно в 3 - 9 раз больше, чем концентрация паров кислоты.

Предлагая реконструкцию барботажных концентраторов путем уменьшения величины пересыщения газовой фазы, Амелин А.Г. считал теоретически возможным уменьшить газовый выброс после трехступенчатого концентратора с 30 до 4,1 г/м³ [101]. При этом остаточная концентрация паров кислоты в отходящих газах предполагалась равной 0,2 - 1,0 г/м³.

Кривые зависимости величины критического пересыщения газа парами серной кислоты от температуры при разных концентрациях кислоты представлены на рис. 3.22. Соответствующая зависимость от концентрации кислоты представлена на рис. 3.23.

Амелин А.Г. предложил три способа ликвидации пересыщения газа в барботажных аппаратах:

- дозирование исходной кислоты не на последнюю ступень контакта фаз, а распределение ее по всем ступеням одновременно;
- введение горячего газового потока во все ступени;

- раздельное введение горячего газового потока в каждую последующую ступень через отдельные трубы.

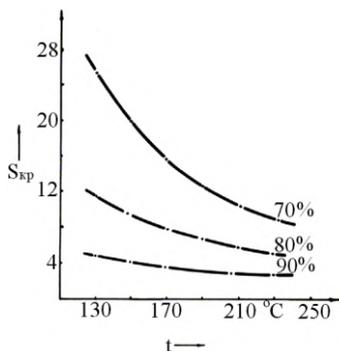


Рис. 3.22. Расчетная зависимость величины критического пересыщения газов парами серной кислоты от температуры при разной концентрации кислоты в жидкости

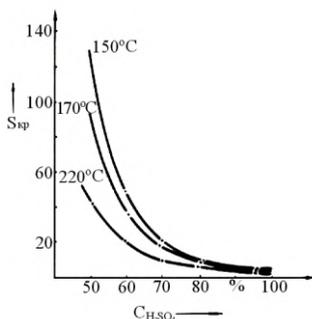


Рис. 3.23. Расчетная зависимость величины критического пересыщения газов парами серной кислоты от концентрации кислоты в жидкости при разной температуре

Основная причина неудачи Амелина А. Г. по всем способам заключалась в том, что он усовершенствовал барботажные аппараты, которые по физическому смыслу не соответствуют малоотходной технологии концентрирования серной кислоты. Поэтому после реализации всех его предложений высвободить электрофильтр для улова тумана серной кислоты не удалось.

Несоответствие барботажных аппаратов требованиям малоотходности подтверждается даже в тех случаях, когда равновесная упругость паров серной кислоты над производственной кислотой близка нулю. Например, на Армянском химкомбинате "Титан" при получении 55%-ной серной кислоты в одноступенчатом барботажном аппарате с погружными горелками, концентрация тумана серной кислоты после аппарата не только не равна нулю, а превышает 7 г/м^3 . С этими же трудностями столкнулись в ДНИХТИ авторы двухступенчатой технологии концентрирования серной кисло-

ты [141], представленной на рис. 3.24.

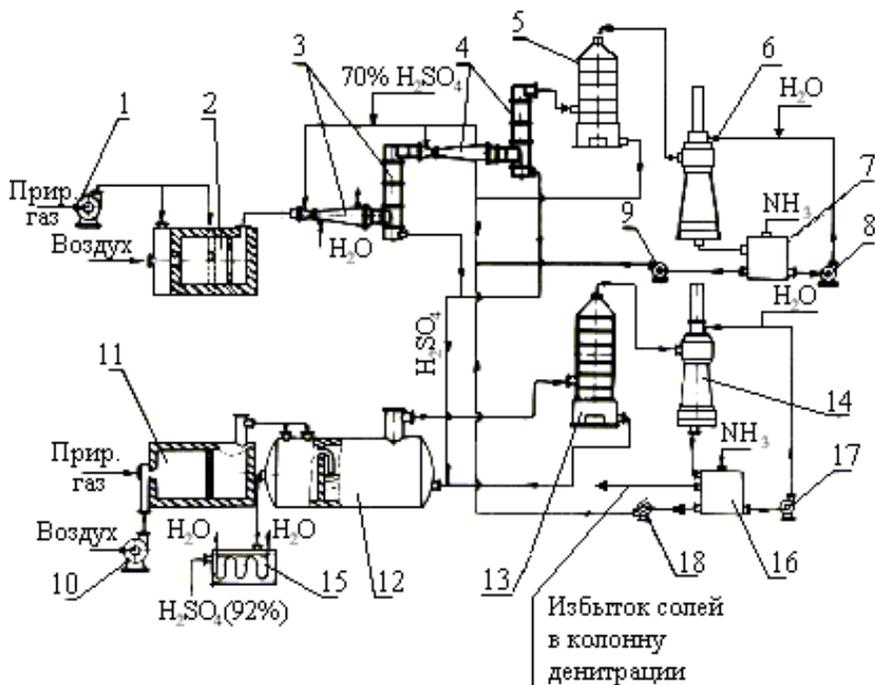


Рис. 3.24. Схема двухступенчатой технологии ДНИХТИ:

1,10 - воздуходувки; 2,11 - топки; 3,4 - трубы Вентури и циклоны; 5,13 - электрофильтры; 6,14 - скруббера; 7,16 - емкости для приготовления раствора аммиака; 8, 9,17,18 - насосы; 12 - барботажный концентратор Хемико; 15 - холодильник продукционной (92%) серной кислоты

Суть двухступенчатой технологии ДНИХТИ заключается в концентрировании серной кислоты в двух самостоятельных, установленных параллельно ступенях концентрирования кислоты. Слабая серная кислота проходит предварительное концентрирование до 80% в трубе Вентури и окончательное концентрирование до 92% в барботажном концентраторе «Хемико». При предварительном кон-

центрировании кислоты ожидаемая равновесная упругость паров кислоты близка нулю и газовый выброс тумана кислоты не ожидался. Во второй линии концентрация продукционной кислоты оставалась без изменений (равной 92%). Вторая линия должна была давать газовый выброс без существенных изменений. В сумме две параллельные установки обеспечили двойную производительность, но резкого сокращения потерь кислоты на одну тонну продукционной кислоты не получилось.

Несовершенство "двухступенчатой технологии" состояло в том, что, во-первых, применены барботажные концентраторы, не удовлетворяющие требованиям малоотходности процесса и, во-вторых, не была применена многоступенчатость с противотоком по газовой фазе. Многоступенчатость по газовой фазе была заменена на многоступенчатость по жидкой фазе, которая не нужна. Пересыщение газовой фазы парами серной кислоты оставалось значительным. Поэтому остались электрофилтры для улова тумана серной кислоты.

Из-за локальных перегревов кислоты на первых ступенях происходило образование диоксида серы, что потребовало повышенного расхода аммиака в скрубберах для нейтрализации газового выброса. Необходимость поиска нового способа взаимодействия газа с жидкостью в режиме без образования тумана серной кислоты увеличилась. Искомый способ должен обеспечить рациональное совмещение кибернетически подобных взаимно-противоположных процессов абсорбции паров серной кислоты и десорбции паров воды в режиме без образования тумана кислоты.

Процесс концентрирования серной кислоты является процессом массопередачи, скорость которого описывается известным уравнением:

$$Q = K_F \cdot F \cdot \Delta \quad (3.18)$$

где K_F - коэффициент массопередачи, отнесенный к единице поверхности контакта фаз; F - площадь поверхности контакта фаз; Δ - движущая сила процесса.

Обычно величина площади поверхности контакта фаз в концентраторах неизвестна и произведение $K_F \cdot F$ заменяют одной величиной объемного коэффициента массопередачи K .

Для первой ступени концентратора, где протекают процессы десорбции паров воды и паров серной кислоты уравнение (3.18) примет вид:

$$Q_1 = K_1 \cdot C_p \quad (3.19)$$

где Q_1 - скорость десорбции паров кислоты.

Для второй ступени концентратора, где начинается процесс абсорбции паров серной кислоты, выделившихся на первой ступени

$$Q_2 = K_2 (C_{p_1} - C_{p_2}) \quad (3.20)$$

где Q_2 - скорость абсорбции паров серной кислоты.

Определим предельно допустимое отношение скорости абсорбции паров кислоты во второй ступени к скорости десорбции этих же паров в первой ступени. Тогда получим:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{S_2 - 1}{S_2} \quad (3.21)$$

Из выражения (3.21) можно сделать два важных вывода:

- при равных коэффициентах массопередачи на второй и первой ступенях контакта фаз обеспечить полную абсорбцию паров серной кислоты в двухступенчатом аппарате теоретически невозможно;

- для сокращения процессов туманообразования целесообразно увеличивать площадь поверхности контакта фаз и эффективность массопередачи на второй ступени контакта фаз по отношению к первой.

При увеличении температуры и концентрации серной кислоты в

жидкости величина критического пересыщения пара резко уменьшается. Максимальная температура кислоты и максимальная концентрация кислоты сосредоточены в первой ступени контакта фаз. Обычно температура кислоты на ступенях находится в диапазоне 150 - 230°C, а температура газовой фазы - в пределах 180 - 300°C.

Если в уравнение (3.21) подставить величину значения критического пересыщения газа, равную трем, что допускается для второй ступени контакта фаз, то отношение предельно допустимой скорости абсорбции паров кислоты во второй ступени и скорости десорбции этих же паров в первой ступени составит:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{2}{3} \cdot \frac{K_2}{K_1}. \quad (3.22)$$

Это означает, что минимальная равновесная упругость паров серной кислоты во второй ступени равна

$$C_{p_2} = \frac{1}{3} C_{p_1}. \quad (3.23)$$

Последнее уравнение совершенно четко ограничивает пределы концентрации кислоты и температуры во второй ступени. Если величина $C_{p_2} > 1/3 C_{p_1}$, то абсорбция паров кислоты во второй ступени будет проходить без образования тумана кислоты. Если $C_{p_2} < 1/3 C_{p_1}$, то во второй ступени будет образовываться туман (рис. 3.25, 3.26).

Следует отметить, что исходная концентрация серной кислоты равна 70%. Равновесная упругость паров кислоты над ней близка нулю. Это означает, что пересыщение газовой фазы во второй ступени барботажного концентратора гарантированно выше предельно допустимого, а в отдельных точках может достигать величины, близкой к бесконечности (рис. 3.25 а). Для того чтобы ликвидиро-

вать пересыщение газовой фазы, необходимо увеличить концентрацию и температуру кислоты в жидкости во второй ступени до определенной величины (рис. 3.25 б).

Мы предлагаем осуществить это путем создания повышенного брызгоуноса горячей продукционной 92% серной кислоты из первой ступени во вторую [142]. Уменьшение движущей силы десорбции паров воды во второй ступени может быть при этом компенсировано увеличением числа ступеней контакта фаз процесса концентрирования кислоты.

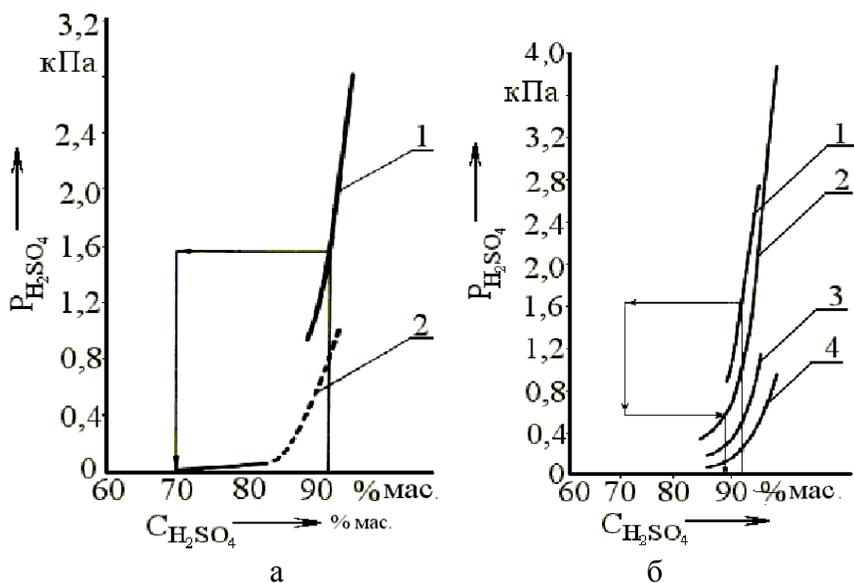


Рис. 3.25. Иллюстрация существенного пересыщения газа на второй по ходу газа ступени (а) и способа создания условий для ликвидации процесса туманообразования (б) На рис. (а) линии соответствуют температуре кислоты: 1 - 250; 2 - 150 °С , на рис. (б) температурам: 1 - 250; 2 - 240; 3 - 220; 4 - 200 °С

Из вышесказанного следует, что повышенный брызгоунос горячей кислоты между ступенями контакта фаз является одним из основных перспективных направлений создания компактного, ма-

лоотходного концентратора. Этот вывод, на первый взгляд, противоречит обычным требованиям создания массообменных аппаратов, ибо ученые и изобретатели всегда стремились к сокращению брызгоуноса. Однако специфичное требование ликвидации туманообразования обосновывает новый принцип работы многоступенчатого концентратора.

На рис. 3.26 представлена методика графического определения числа ступеней концентратора серной кислоты, работающего без образования тумана серной кислоты.

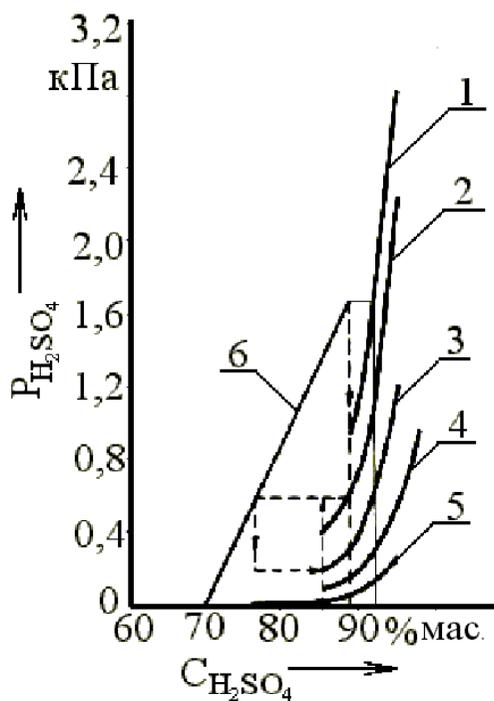


Рис. 3.26. Иллюстрация методики графического определения числа ступеней концентратора серной кислоты, работающего в режиме без образования тумана серной кислоты: 1 - 250; 2 - 240; 3 - 220; 4 - 200; 5 - 180°С; 6 - рабочая линия

Следует отметить, что уменьшить туманообразование во вто-

рой ступени можно не только за счет организации повышенного брызгоуноса горячей продукционной кислоты из первой ступени во вторую. Одновременно могут быть использованы дополнительные способы на основе: уменьшения температуры продукционной 92%-ной кислоты, уменьшения температуры газа на входе в первую ступень разбавления газовой фазы во второй ступени свежим горячим газовым потоком, увеличения концентрации и температуры кислоты во второй ступени. Все эти пути, в конечном счете, приводят к уменьшению величины движущей силы абсорбции паров серной кислоты, а значит и к уменьшению туманообразования.

Вихревые аппараты позволяют одновременно реализовать несколько перечисленных способов, а именно: создание необходимого брызгоуноса горячей кислоты между ступенями, увеличение температуры кислоты на последующих ступенях за счет брызгоуноса, уменьшение температуры газа на входе в аппарат и уменьшение температуры продукционной кислоты.

Если осуществить подогрев кислоты во второй ступени путем подвода из топки части горячих газов, то произойдет разбавление газов и уменьшение степени их пересыщения. При этом уравнение, определяющее отношение скорости абсорбции паров кислоты во второй ступени к скорости десорбции этих же паров в первой ступени, примет вид [143]:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{(S_2 - n)n}{S_2} \quad (3.24)$$

где n - кратность разбавления газового потока.

При величине кратности разбавления, равной двум, будем иметь:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{(S_2 - 2)2}{S_2} \quad (3.25)$$

Анализ уравнений показывает, что на предельно допустимую

скорость абсорбции паров серной кислоты влияют не только параметры равновесия процесса, но и параметры кинетики. Например, относительное увеличение коэффициента массопередачи во второй ступени контакта фаз способствует повышению скорости абсорбции паров кислоты. Поэтому желательно, чтобы вторая ступень контакта фаз аппарата имела контактное устройство с более активной гидродинамикой и с относительно большей площадью поверхности контакта фаз по сравнению с первой ступенью.

Для многоступенчатого совмещения процессов абсорбции паров серной кислоты и десорбции паров воды в режиме без образования тумана серной кислоты необходимо [144,145]:

- на первой ступени концентратора стремиться к предельно возможному уменьшению температуры кислоты, интенсивному перемешиванию жидкости, сокращению локальных перегревов кислоты и сокращению локального увеличения равновесной упругости паров кислоты, к увеличению брызгоуноса кислоты на вторую ступень;

- на второй ступени следует стремиться к относительному увеличению площади поверхности и эффективности взаимодействия фаз по сравнению с первой ступенью, повышению концентрации и температуры кислоты.

Действующие промышленные концентраторы серной кислоты этим требованиям не удовлетворяют. В действующих как барботажных, так и распылительных аппаратах принципы проектирования не учитывают теоретические основы малоотходности. Тепловой и материальный балансы таковы, что основное тепло принимается жидкостью в первой ступени. В результате концентрация паров серной кислоты в газе, поступающем из первой ступени во вторую, превышает равновесную концентрацию во второй ступени в десятки раз. Вторая ступень, которая должна быть абсорбером паров кислоты, в действующих аппаратах обычно является не абсорбером, а генератором тумана кислоты. Применяемые на некоторых заводах даже трехступенчатые концентраторы также спроектированы без учета специфичных требований по ликвидации

туманообразования.

Предельно допустимая скорость поступления паров кислоты в третью ступень имеет ограничение, определяемое выражением:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_3} = \frac{K_1 C_{P_1} - K_2 (C_{P_1} - C_{P_2})}{K_3 (C_{P_2} - C_{P_3})} \quad (3.26)$$

Это выражение после введения параметра пересыщения примет вид:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_3} = \frac{K_1}{K_3} \cdot \frac{S_2}{\left(1 - \frac{1}{S_3}\right)} - \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{S_2 - 1}{\left(1 - \frac{1}{S_3}\right)} \quad (3.27)$$

Последнее выражение показывает, что на эффективность работы третьей ступени существенное влияние оказывает работа не только второй, но и первой ступени. Таким образом, в промышленном концентраторе имеется взаимное влияние ступеней контакта фаз. Допустимое отношение скорости поступления паров кислоты и скорости абсорбции этих же паров определяется для произвольной ступени следующим образом:

$$\frac{Q_{n-2} - Q_{n-1}}{Q_n} = \frac{K_{n-2}}{K_n} \cdot \frac{S_{n-1}}{\left(1 - \frac{1}{S_n}\right)} - \frac{K_{n-1}}{K_n} \cdot \frac{S_{n-1} - 1}{\left(1 - \frac{1}{S_n}\right)} \quad (3.28)$$

При одинаковых значениях коэффициентов массопередачи на ступенях выражение (3.28) примет вид:

$$\frac{Q_{n-2} - Q_{n-1}}{Q_n} = \frac{S_{n-1}}{\left(1 - \frac{1}{S_n}\right)} - \frac{S_{n-1} - 1}{\left(1 - \frac{1}{S_n}\right)} \quad (3.29)$$

Поэтому главнейшим требованием малоотходности концентрирования серной кислоты является рациональное согласование относительных скоростей массообменных процессов с величинами предельно допустимого пересыщения газовой фазы.

Аналитическое исследование показало, что при проектировании промышленного многоступенчатого аппарата необходимо выполнять расчеты для каждой ступени отдельно. Рабочая линия для определения числа ступеней контакта фаз должна быть специфичной и не такой, как для обычных массообменных аппаратов. Она должна быть не прямой, а ломаной линией, состоящей из набора прямых участков. Конкретный пример графического определения минимального числа ступеней контакта фаз концентратора с учетом допустимого критического пересыщения газа представлен на рис. 3.27 [146, 147].

Следует отметить, что для сокращения туманообразования имеются еще несколько путей. Известно, что на туманообразование влияют: присутствие пыли и ионов в газе, присутствие продуктов сгорания топлива [148 - 150], изменение турбулентности газа, температурный напор [151 - 153], наличие веществ, понижающих поверхностное натяжение [154, 155] и др. Конденсация и образование тумана наиболее существенно зависят от присутствия ядер конденсации в форме пыли, наличие которых в промышленных условиях неизбежно. Поэтому в промышленных условиях слишком много факторов, способствующих образованию тумана серной кислоты.

Пары могут превратиться в туман даже на последних ступенях из-за того, что серная кислота является водоотнимающим средством и уменьшает давление паров воды над поверхностью жидкости. Обычно присутствие веществ, уменьшающих давление пара над каплей, таких как серная, азотная, хлористоводородная кис-

лоты, хлористый аммоний, увеличивает тенденцию к образованию тумана так же, как наличие веществ, понижающих поверхностное натяжение капли.

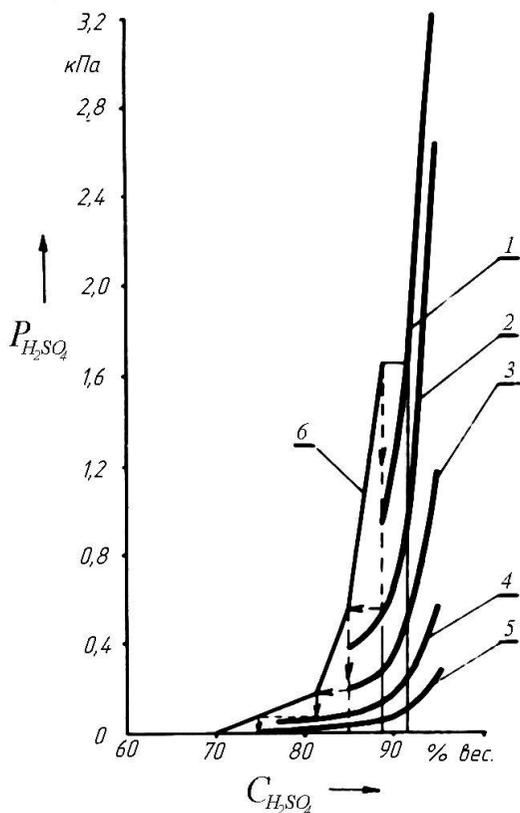


Рис. 3.27. Графическое определение числа ступеней контакта фаз концентратора серной кислоты, работающего в режиме без образования тумана кислоты с получением 92%-ной продукционной кислоты. Линии равновесных концентраций паров серной кислоты в газовой фазе: 1 - 250 °С; 2 - 240 °С; 3 - 220 °С; 4 - 200 °С; 5 - 180 °С; 6 - рабочая линия

Выполнено сравнительное экспериментальное исследование процесса концентрирования серной кислоты в лабораторных условиях горячим воздухом, содержащим продукты сгорания топлива (природного газа) и не содержащим продукты сгорания топлива. Подогрев воздуха в первом случае осуществлялся с применением топки, а во втором - с применением электрического калорифера. Исследование показало, что, действительно, наличие продуктов сгорания топлива способствует образованию тумана кислоты. При нагревании очищенного от пыли воздуха перед концентратом электрическим калорифером проблема очистки отходящих газов значительно упрощается, а именно, тумана кислоты при конденсации значительно меньше и многоступенчатая абсорбция паров кислоты раствором серной кислоты не сопровождается образованием тумана.

Особое внимание следует обратить на роль температуры и влажности газовой фазы в процессе концентрирования серной кислоты. Для достижения максимальной производительности концентрирование серной кислоты проводят при температуре топочных газов 800 - 1000°C. Однако высокая температура топочных газов приводит к перегревам кислоты на первой ступени и образованию диоксида серы. Поэтому снижение температуры топочных газов, подаваемых в концентрат, приведет к сокращению газового выброса. Снижение температуры топочных газов может быть достигнуто за счет увеличения расхода подаваемого воздуха, которое определяется пропускной способностью аппарата по газу и брызгоуносом кислоты из последней ступени контакта фаз. Другим путем снижения температуры топочных газов является снижение их влагосодержания. Это возможно за счет осуществления осушки воздуха (до нагрева в топке) до остаточной влажности 2 - 5 г/м³.

На основе проведенного анализа способов предотвращения образования тумана, нами разработаны основы малоотходной технологии концентрирования серной кислоты. Основными положениями малоотходной технологии являются следующие:

1. Сокращение локальных перегревов и локального превышения концентрации серной кислоты за счет создания развитого гидродинамического режима взаимодействия газовой и жидкой фаз в первой ступени концентратора.

2. Сокращение концентрации паров серной кислоты в газе в первой ступени за счет снижения температуры топочных газов, подаваемых в концентратор.

3. Увеличение равновесной упругости паров серной кислоты во второй и последующих ступенях за счет увеличения брызгоуноса кислоты между ступенями.

4. Увеличение числа ступеней контакта фаз в области высокой концентрации серной кислоты.

Действующие промышленные концентраторы этим требованиям не удовлетворяют. В этой связи возникает необходимость разработки нового концентратора серной кислоты, обеспечивающего соблюдение основных положений малоотходной технологии.

Конкретные типы конструкций массообменных контактных устройств на ступенях нового концентратора определяются из анализа лимитирующих стадий массообмена процесса концентрирования серной кислоты.

Из анализа зависимости суммарной равновесной упругости паров воды и серной кислоты от концентрации кислоты, при различной температуре видно, что в рабочем диапазоне изменения концентрации кислоты от 70 до 92% и в рабочем диапазоне изменения температуры от 150 до 230°C угол наклона кривых равновесия велик. С увеличением температуры и равновесной упругости водяных паров в газовой фазе растет движущая сила процесса испарения воды. Для десорбции воды из раствора серной кислоты сопротивления каждой из фаз выражаются соизмеримыми величинами, и пренебречь сопротивлением одной из фаз нельзя. Для интенсификации процесса десорбции воды из серной кислоты необходима турбулизация как газовой, так и жидкой фаз. Действующие промышленные концентраторы этим требованиям не удовлетворяют.

В камере барботажного концентратора находится около 10 т кислоты. Обеспечить интенсивную турбулизацию такой массы кислоты практически невозможно. В распылительных аппаратах типа трубы Вентури чрезмерно турбулизирована газовая фаза, а жидкая - слабо. Скорость газа в горловине трубы во второй ступени контакта фаз достигает 160 м/с, а гидравлическое сопротивление 16 кПа. В распылительной трубе Вентури энергия на образование активной площади поверхности контакта фаз в десятки раз меньше энергии, расходуемой на излишнюю турбулизацию газа. Однако вторая ступень контакта фаз предназначена не только для десорбции паров воды. Ее главное назначение по требованиям малоотходности процесса - абсорбция паров серной кислоты в режиме без образования тумана серной кислоты.

Абсорбционные ступени должны обеспечивать высокую степень турбулизации и высокую площадь поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Площадь поверхности контакта фаз в распылительной трубе Вентури составляет около 7 м². Величина этой поверхности мала. Кроме того в трубе Вентури нет многократного обновления поверхности контакта фаз. Необходимо не только увеличение абсолютной величины площади поверхности контакта фаз, но и повышение степени ее обновления. Этим требованиям удовлетворяют вихревые контактные устройства. Создание многоступенчатого аппарата, в котором первые ступени контакта фаз имели бы повышенный брызгоунос кислоты, а последние ступени обеспечили бы резкое его сокращение, можно обеспечить лишь применением вихревых устройств. Причем, первое по ходу газа вихревое устройство должно быть предельно простым, с повышенной надежностью к термическим ударам.

3.3. Разработка и исследование гидродинамических и тепломассообменных характеристик первой по ходу газа ступени вихревой колонны

Первая по ходу газа ступень контакта фаз вихревой колонны выполнена в виде вихревого контактного устройства с односопловым вводом газа. Схема первой ступени колонны представлена на рис.3.28.

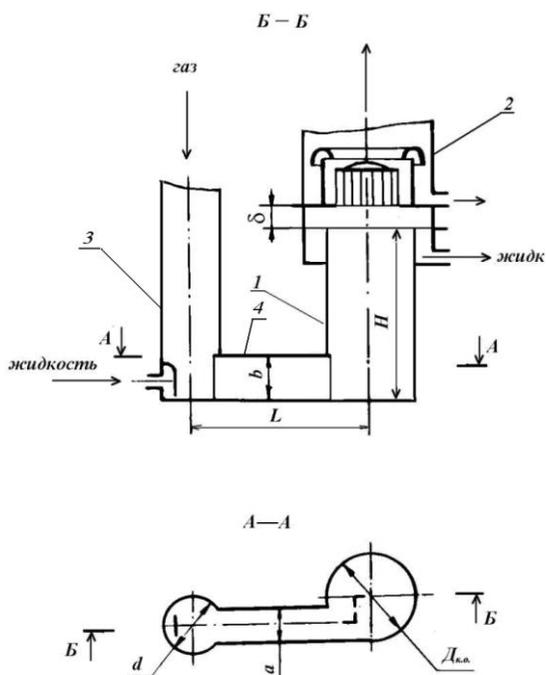


Рис.3.28. Схема модели первой и второй по ходу газа ступеней вихревой колонны концентрирования серной кислоты: 1 - вихревое односопловое контактное устройство; 2 - вторая ступень колонны; 3 - вертикальный канал ввода газа; 4 - горизонтальный канал

К конструкции и режимам работы первой ступени вихревой колонны концентрирования серной кислоты предъявляются следующие требования:

- организация высокотурбулизованного закрученного движения газовой и жидкой фаз для ликвидации локальных перегревов кислоты и образования диоксида серы;

- снижение температуры газов, входящих во вторую ступень до 230°C для предотвращения растрескивания ферросилидовой ступени;

- обеспечение повышенного брызгоуноса кислоты ($\epsilon = 0,3\div 0,4$ кг/кг) с первой во вторую ступень, для увеличения концентрации и температуры кислоты на второй ступени и предотвращения на этой основе процесса образования тумана H_2SO_4 . При этом пресыщение паров серной кислоты на второй ступени не должно превышать критическое значение. Для исключения проскока горячих газов на вторую ферросилидовую ступень колонны ввод горячих газов на первую ступень осуществляется по вертикальному 3 и далее по горизонтальному 4 каналам. Горизонтальный канал обеспечивает тангенциальный ввод газов в односплывное ВКУ 1. Ввод серной кислоты в первую ступень осуществляется в горизонтальный канал. Организация высокотурбулизованного движения газожидкостного потока в горизонтальном канале и закрученного движения фаз в односплывом ВКУ исключают возможность локального перегрева кислоты на первой ступени колонны.

На рис.3.29 представлены графики зависимости гидравлического сопротивления первой ступени колонны от скорости газового потока в горизонтальном канале.

Гидравлическое сопротивление сухой (неорошаемой) первой ступени пропорционально квадрату скорости газа, что характерно для автомоделного режима движения однофазного потока в вихревом устройстве. С ростом плотности орошения ступени увеличивается разность ($\Delta P_{\text{оп}} - \Delta P_{\text{сух}}$), что соответствует созданию

развитой поверхности контакта фаз и интенсификации процессов теплообмена [156].

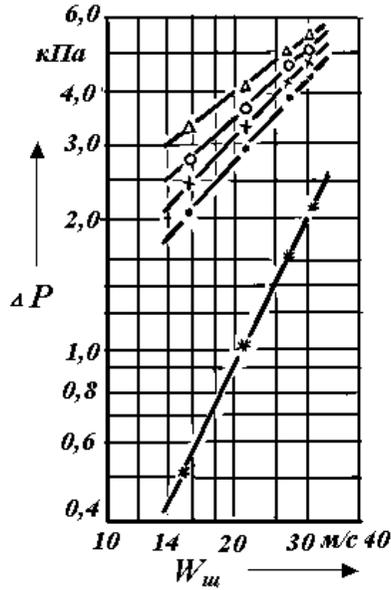


Рис.3.29. Зависимость гидравлического сопротивления (ΔP) первой ступени ($H/D_{к0} = 3,18$) от скорости газа в канале ($W_{ш}$) при различных плотностях орошения ($L, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$): - $\Delta P_{\text{сух}}$; • - 3,54; × 5,31; ○ - 7,08; Δ - 8,85

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение, описывающее изменение гидравлического сопротивления орошаемой ступени от расходов газовой и жидкой фаз:

$$\Delta P_{\text{ор}} = 47W_{\text{ш}}^{1,1} \cdot L^{0,33}, \text{ Па} \tag{3.30}$$

Известно, что в многоступенчатых массообменных аппаратах повышенный брызгоунос снижает эффективность вышележащей ступени и предопределяет собой верхние предельные нагрузки по газу. Допустимое значение брызгоуноса зависит от условий статики процесса на данной ступени, нагрузки по фазам и кратности циркуляции [157].

Однако в процессе концентрирования серной кислоты повышенный брызгоунос с первой на вторую ступень колонны оказывает положительную роль, предотвращая превышение критической величины пересыщения паров H_2SO_4 на второй ступени.

Для четырехступенчатого аппарата расчетное количество относительного брызгоуноса кислоты из первой во вторую ступень составляет 0,4 кг/кг. С увеличением числа ступеней концентрирования серной кислоты величина брызгоуноса, необходимого для безтуманной работы аппарата снижается. Например, для пятиступенчатого концентратора эта величина составляет $0,3 \div 0,33$ кг/кг.

На рис.3.30 представлен график зависимости брызгоуноса от скорости газового потока в горизонтальном канале вихревого устройства первой ступени концентратора. С увеличением скорости газа до 22 м/с наблюдается возрастание брызгоуноса, а затем снижение его. Повышение относительной высоты контактной обечайки до 3,18 м/м приводит к смещению максимума брызгоуноса [158]. Максимум брызгоуноса при этом происходит при скорости газа в канале 15 м/с.

На рис.3.31 представлено влияние зазора между контактной обечайкой первой ступени и тарелкой второй ступени на количество жидкости, уносимой с первой ступени.

Видно, что с увеличением относительного зазора ($\delta/D_{ко}$) наблюдается уменьшение брызгоуноса. При этом с увеличением скорости газа в горизонтальном канале брызгоунос уменьшается

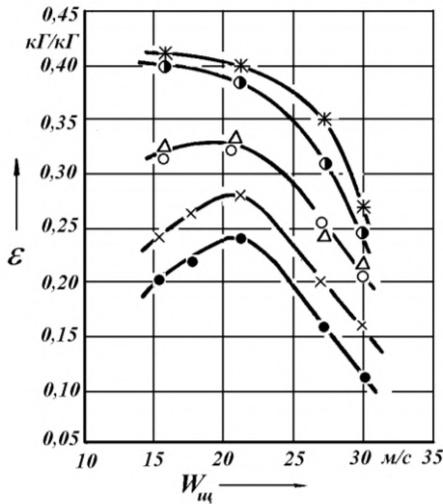


Рис.3.30. Зависимость относительного уноса жидкости (ϵ) от скорости газа в горизонтальном канале ($W_{ш}$) при относительном зазоре между контактной обечайкой и вышелегающей ступенью $\delta/D_{кo}=0,182$ м/м и различных плотностях орошения (L , $м^3/м^2 \cdot ч$): для $H/D_{кo}=2,27$ м/м: ● - 3,54; × - 5,31; ○ - 7,08; △ - 8,85; для $H/D_{кo}=3,18$ м/м: ⊙ - 7,08; * - 8,85

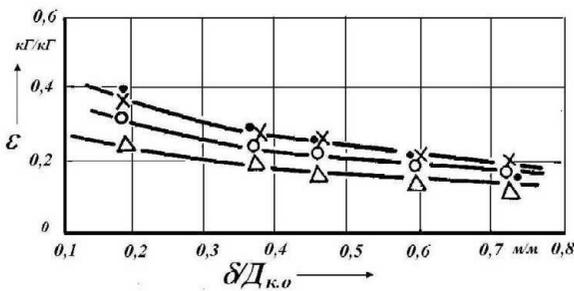


Рис.3.31. Зависимость относительного уноса жидкости (ϵ) от относительного зазора ($\delta/D_{к.o}$) при плотности орошения $L=8,85$ $м^3/м^2 \cdot ч$ и скорости газа в щели ($W_{ш}$, м/с): ● - 15,4; × - 21,22; ○ - 26,01; △ - 30,0

Результаты исследований влияния высоты цилиндрической контактной обечайки на относительный брызгоунос представлены на рис. 3.32.

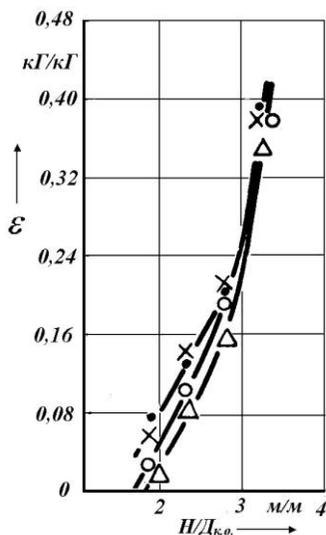


Рис.3.32. Зависимость относительного уноса жидкости (ϵ) от относительной высоты контактной обечайки ($H/D_{кo}$) при плотности орошения $L=8,85 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ и скорости газа в щели ($W_{щ}$, м/с):
 • - 15,4; × - 21,22; ○ - 27,01; Δ - 30,0

Увеличение высоты контактной обечайки приводит к резкому увеличению брызгоуноса со ступени. Например, при $H/D_{кo}=3,18$ м/м брызгоунос достигает $\epsilon=0,4$ кг/кг. При этом с повышением скорости газа в горизонтальном канале, наблюдается монотонное снижение брызгоуноса. Возрастание брызгоуноса со ступени при увеличении высоты контактной обечайки связано со снижением крутки газожидкостного потока. При $H/D_{кo} > 2$ закрученное движение фаз переходит в прямоточный турбулентный режим движения с повышенным брызгоуносом. При $H/D_{кo}=1$ брызгоунос сокращается в десятки раз.

Анализируя проведенные исследования можно сделать вывод, что необходимый брызгоунос (0,3 - 0,4 кг/кг) достигается при значениях относительной высоты контактной обечайки $H/D_{\text{ко}}$ в диапазоне 3,0 - 3,3 и величине относительного зазора $\delta/D_{\text{ко}} = 0,1 - 0,2$ [159].

Одним из основных путей интенсификации массообменных процессов является увеличение объемной концентрации жидкости на ступени. На рис.3.33 представлены графики зависимости объемной концентрации жидкой фазы (ω) от скорости газового потока в щели $W_{\text{ш}}$.

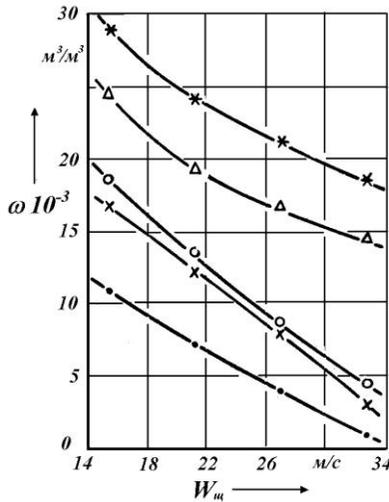


Рис.3.33. Зависимость объемной концентрации жидкой фазы (ω) от скорости газа в щели ($W_{\text{ш}}$) при различных плотностях орошения (L , $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$): * - 5,31; Δ - 3,54; o - 1,77; x - 1,06; • - 0,35

Объемная концентрация жидкой фазы (ω_z) представляет собой отношение объема жидкости к объему двухфазного потока:

$$\omega_z = \frac{\alpha_z}{v}, \text{ м}^3/\text{м}^3, \quad (3.31)$$

где α_z - объем жидкости; м^3 ; v - объем двухфазного потока, м^3 .

Объемная концентрация также характеризует среднее время пребывания жидкости на ступени:

$$\tau_s = \frac{\omega_s \cdot v}{q_z}, \quad (3.32)$$

где q_z – расход жидкости, $\text{м}^3/\text{с}$.

Видно, что с увеличением скорости газа удерживающая способность ступени по жидкой фазе снижается, так как при этом возрастает вертикальная составляющая сил трения газового потока с жидкостью и уменьшается время пребывания жидкости на ступени. Увеличение расхода орошающей жидкости (рис.3.33) приводит к возрастанию удерживающей способности.

Процесс концентрирования серной кислоты является теплообменным процессом. На скорость испарения воды из серной кислоты, кроме процесса теплопередачи, существенное влияние оказывают кинетические факторы: температура и скорость газов.

Скорость испарения воды в процессе концентрирования серной кислоты зависит от скорости диффузии пара через поверхностную пленку газа и, следовательно, от факторов, влияющих на толщину этой пленки. Одним из основных факторов является скорость газового потока. С повышением скорости газа значительно увеличивается и скорость испарения. Для ускорения процесса необходимо стремиться к турбулизации газа и жидкости. С повышением температуры газов общая скорость испарения воды из кислотного раствора возрастает приблизительно 25-30% на каждые 10°C повышения температуры (в интервале $200\text{-}250^\circ\text{C}$ для 90-95% H_2SO_4) [160].

На рис.3.34 представлены графики зависимости коэффициента массоотдачи в газовой фазе от скорости газа в щели односоплового ВКУ. Видно, что с увеличением скорости газа в

горизонтальном канале первой ступени наблюдается возрастание коэффициентов массоотдачи в газовой фазе.

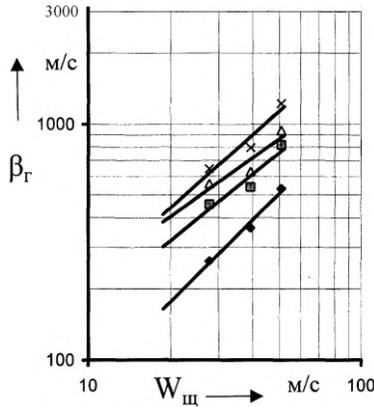


Рис.3.34. Зависимость коэффициента массоотдачи в газовой фазе от скорости газа в щели при различных плотностях орошения ($L, \text{м}^3/\text{м}^2 \text{ч}$):
 ◆ - 0,88 ■ - 2,8 △ - 5,61 × - 11,7

С повышением расхода жидкости также наблюдается возрастание β_2 .

Экспериментальные данные по исследованию массоотдачи в газовой фазе на первой вихревой ступени в зависимости от изменения режимных параметров обобщены уравнением [161]:

$$\beta_g = 10,6 W_{щ} \cdot L^{0,32} \quad (3.33)$$

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение для расчета коэффициентов массоотдачи в газовой фазе в вихревой контактной ступени:

$$Nu_2 = 136,8 Re_2^{0,87} \quad (3.34)$$

Исследование массоотдачи в жидкой фазе производилось методом десорбции кислорода из воды в воздух [161]. На рис. 3.35 представлена зависимость объемных коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе от скорости газа в щели $W_{щ}$. Видно, что скорость передачи вещества в жидкой фазе с увеличением $W_{щ}$ возрастает незначительно.

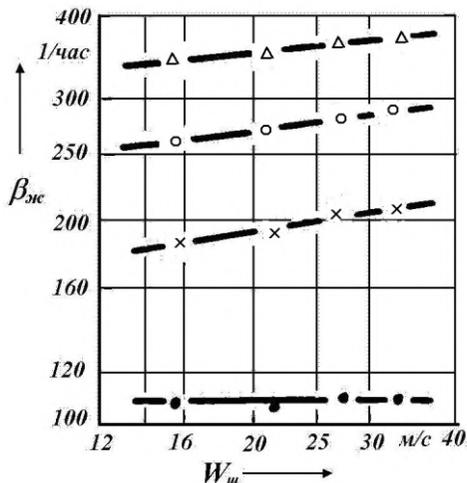


Рис.3.35. Зависимость коэффициента массоотдачи в жидкой фазе ($\beta_{ж}$) от скорости газа в щели ($W_{щ}$) при различных плотностях орошения (L , $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$): • - 1,77; × - 3,54; ○ - 5,31; △ - 7,08

Влияние расхода жидкости на коэффициент массоотдачи представлено на рис.3.36. С увеличением расхода орошающей жидкости коэффициенты массоотдачи резко возрастают. Это связано с увеличением времени пребывания жидкости в контактной зоне.

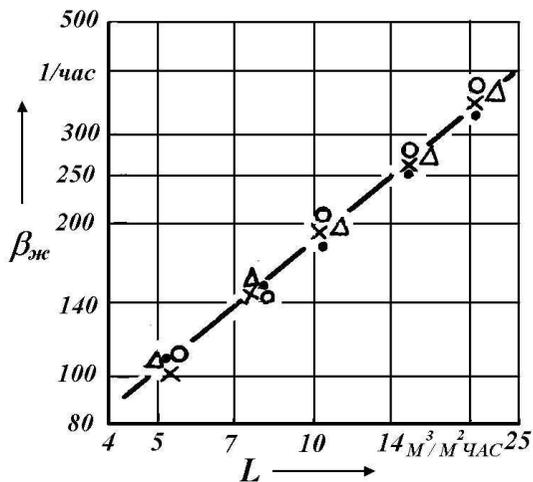


Рис.3.36. Зависимость коэффициента массоотдачи в жидкой фазе от плотности орошения (L) при различных скоростях газа в щели ($W_{щ}$, м/с): • - 15,4; × - 21,22; о - 27,01; Δ - 32,8

На рис.3.37 представлена зависимость эффективности первой ступени колонны от скорости газа в щели $W_{щ}$.

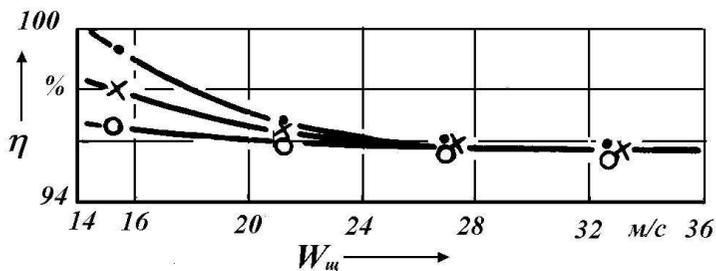


Рис.3.37. Зависимость степени приближения к равновесию в жидкой фазе (η) от скорости газа в щели ($W_{щ}$) первой ступени контакта фаз при различных плотностях орошения: (L , $m^3/m^2 \cdot ч$): о - 1,77; × - 3,54; • - 5,31

Из графика видно, что эффективность массоотдачи в жидкости с увеличением расхода газа вначале снижается, а затем при достижении $W_{\text{ш}} = 25$ м/с становится практически постоянной. Зона повышенной эффективности $\eta = 97 - 99\%$ достигаемая при $W_{\text{ш}} = 14-20$ м/с и плотности орошения ступени $L = 5-10$ м³/м²·ч соответствует высокой удерживающей способности и повышенному среднему времени пребывания жидкости на ступени. При дальнейшем увеличении расхода газа эффективность практически не изменяется.

Экспериментальные данные по исследованию массоотдачи в жидкой фазе на первой ступени колонны (при $H/D_{\text{ко}} = 3,18$; $\delta/D_{\text{ко}} = 0,182$) от изменения режимных параметров обобщены уравнением:

$$\beta_{\text{ж}} = 18,69L^{0,84} \cdot W_{\text{ш}}^{0,12}, \quad \text{м/с} \quad (3.35)$$

Анализ физико-химических основ процессов денитрации отработанных кислот, проведенный в первой главе, показал, что в колонне денитрации протекают теплообменные процессы, как с поглощением, так и с выделением тепла. Скорость процессов испарения азотной кислоты, отдувки остатков оксидов азота из продукционной 98% азотной кислоты возрастает с повышением температуры. Однако расходы кислот и пара связаны материальным и тепловым балансами. Интенсификация указанных процессов за счет увеличения расхода теплоносителя приводит к повышению расхода водоотнимающего средства (92% серной кислоты) и снижению концентрации продукционной азотной кислоты. Поэтому обеспечение эффективного теплообмена позволяет более рационально использовать теплоноситель.

В процессе концентрирования серной кислоты основной процесс теплообмена происходит на первой ступени концентратора, где температура топочных газов снижается с 900 до 250°С. На

первой ступени необходимо повышение эффективности теплообмена для предотвращения локальных перегревов серной кислоты. В этой связи проведены экспериментальные исследования теплообмена в разработанной конструкции первой ступени вихревой колонны. Исследование теплообмена проводилось методом адиабатического увлажнения воздуха парами воды на модели первой ступени колонны со следующими конструктивными параметрами: $H/D_{к0} = 3,18$ м/м; $\delta/D_{к0} = 0,182$ м/м.

На рис. 3.38 представлены графики зависимости коэффициента теплоотдачи от скорости газа в щели односоплового ВКУ.

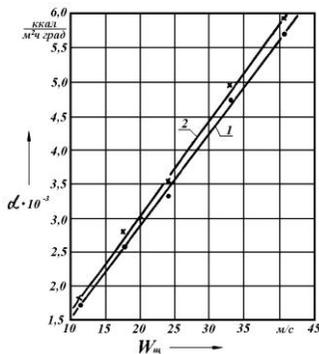


Рис.3.38. Зависимость коэффициентов теплоотдачи (α) от скорости газа в щели ($W_{щ}$) при плотности орошения (L , $м^3/м^2 \cdot ч$): \bullet - 2,8; \times - 6,8

Видно, что с увеличением скорости газового потока коэффициенты теплоотдачи возрастают. Увеличение расхода подаваемой на ступень жидкости также приводит к росту коэффициентов теплоотдачи. Экспериментальные данные по исследованию теплоотдачи первой вихревой ступени от изменения режимных параметров обобщены уравнением:

$$\alpha = 157W_{щ}^{0,96} \cdot L^{0,06} \quad (3.36)$$

Наиболее простой формой обобщения результатов эксперимента по теплоотдаче является зависимость типа [49]:

$$\text{Nu}_T = A \cdot \text{Re}_r^n \cdot \text{Pr}^m, \quad (3.37)$$

где: $\text{Nu}_T = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$ - число Нуссельта; $\text{Re}_r = \frac{W \cdot l}{\nu_r}$ - число Рей-

нольдса; $\text{Pr} = \frac{\nu_r}{a}$ - число Прандтля; W - скорость газа, м/с; ; a - коэффициент теплоотдачи, ккал/м²·ч·град, l - характерный линейный размер, м; λ - коэффициент теплопроводности воздуха при $t = 40^\circ\text{C}$, ккал/м·ч·град, ν_r - кинетическая вязкость газа, м²/с.

Уравнение (3.37) учитывает не только режимные и геометрические параметры исследуемого устройства, но и физико-химические свойства системы. Поскольку эксперимент проводился на системе воздух-вода, то число Pr из уравнения (3.37) исключается.

В качестве характерного линейного размера для чисел Nu_T и Re_r принят: $S = q/F_{\text{ко}}$ - удерживающая способность единицы боковой поверхности контактной зоны, м (q - удерживающая способность ступени, м³; $F_{\text{ко}}$ - боковая поверхность контактной обечайки, м²). Линейный размер представляет собой условную толщину вращающегося слоя жидкости.

В качестве характерной скорости газа выбрана скорость газа в щели односоплового вихревого устройства $W_{\text{щ}}$.

$$\text{Таким образом, } \text{Nu}_T = \frac{\alpha \cdot S}{\lambda}; \text{Re}_r = \frac{W_{\text{щ}} \cdot S}{\nu_r}$$

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение для расчета коэффициентов теплоотдачи на первой ступени:

$$\text{Nu}_T = 0,084 \cdot \text{Re}_r, \quad (3.38)$$

где $Re_r \in [4000; 20000]$

Зависимость расчетных значений Nu_T от числа Re_r приведена на рис. 3.39.

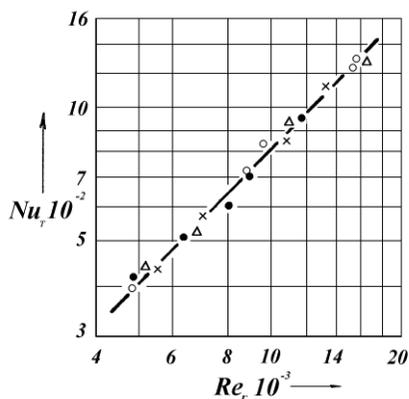


Рис.3.39. Зависимость величины критерия Нуссельта Nu_T от величины критерия Рейнольдса Re_T для первой вихревой ступени концентратора

На основе проведенных экспериментальных исследований первой по ходу газа ступени вихревой колонны концентрирования отработанной серной кислоты можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что увеличение высоты контактной обечайки и уменьшение зазора между контактной обечайкой и тарелкой вышележащей ступени приводит к росту брызгоуноса. При этом необходимый для малоотходного концентрирования серной кислоты брызгоунос жидкости с первой во вторую ступень колонны ($\epsilon = 0,3-0,4$ кг/кг) достигается при $H/D_{ко} = 3 - 3,3$ и $\delta/D_{ко} = 0,1- 0,2$, скорости газа в щели односплового вихревого устройства $W_{щ} = 15-30$ м/с; плотности орошения ступени $L = 10-26$ м³/м²·ч. С увеличением высоты контактной обечайки повышается гидравлическое сопротивление и удерживающая способность ступени по

жидкой фазе. Получены уравнения для расчета гидродинамических характеристик первой ступени контакта фаз.

2. Раскрыты закономерности влияния режимных и конструктивных параметров на массоотдачу в газовой и жидкой фазах. Установлено, что с увеличением скорости газа в щели и плотности орошения скорость массообмена на первой ступени контакта фаз повышается. Увеличение высоты контактной обечайки приводит к росту коэффициентов массоотдачи в газовой и жидкой фазах, что связано с увеличением удерживающей способности ступени по жидкой фазе. Показано, что с увеличением плотности орошения ступени эффективность первой ступени достигает 96-98%. Получены уравнения для расчета массообменных процессов в газовой и жидкой фазах.

3. Установлено, что увеличение скорости газа в канале и расхода жидкости приводит к росту коэффициентов теплоотдачи. Получены уравнения для расчета процессов теплообмена на первой по ходу газа вихревой ступени концентратора.

3.4. Разработка и исследование вихревых ферросилидовых ступеней колонны

К конструкции и режимам работы второй и последующих вихревых контактных ступеней (ВКС) предъявляются следующие требования:

1. Обеспечение устойчивого режима работы вихревой колонны в широком диапазоне изменения нагрузок по газовой и жидкой фазам.

2. Реализация основных положений малоотходной технологии концентрирования серной кислоты за счет создания повышенного брызгоуноса между первыми ступенями.

3. Сокращение брызгоуноса до минимума из последней по ходу газового потока рабочей ступени.

На рис. 3.40 представлена схема исследуемой вихревой контактной ступени.

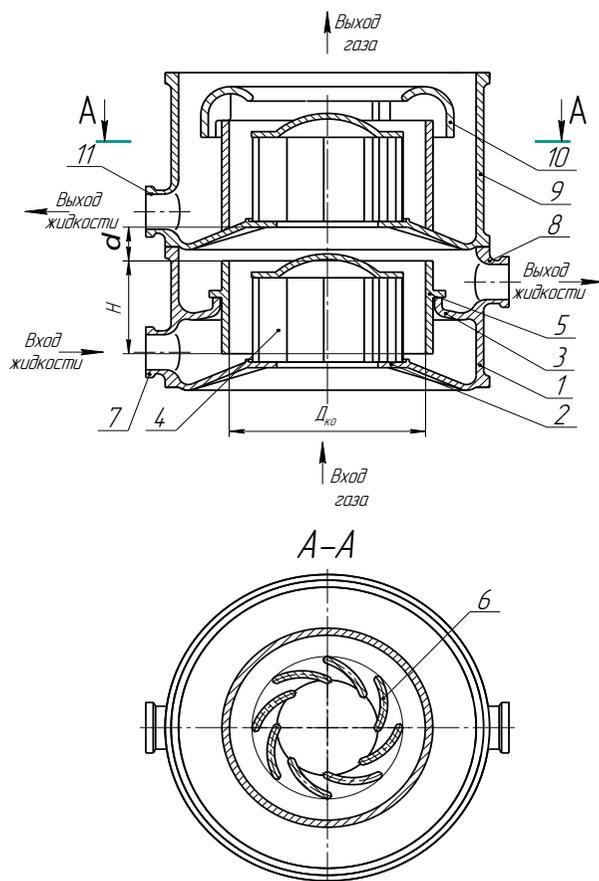


Рис.3.40. Схема исследуемой ступени вихревой ферросилидовой колонны:
 1 – царга рабочая; 2 – тарелка; 3 – отбортовка; 4 – завихритель; 5 – контактный патрубок; 6 – лопатки завихрителя; 7 - патрубок входа жидкости;
 8, 11 – патрубок выхода жидкости; 9 – царга брызгоуловительная;
 10 – тороидальный отбойник

Характерной особенностью последней по ходу газа ступени контакта фаз вихревой колонны является то, что брызгоунос кислоты из этой ступени практически недопустим. Проведенное в работе [157] количественное сравнение уносимой жидкости из контактных устройств с различными конструкциями отбойных устройств для сепарации жидкости указывает на преимущество тороидального сепаратора.

На рис. 3.41 представлен график зависимости гидравлического сопротивления сухой и орошаемой ступени от скорости газа в щелях завихрителя ($W_{щ}$) при $F_{щ}/F_{отв}=1,25$.

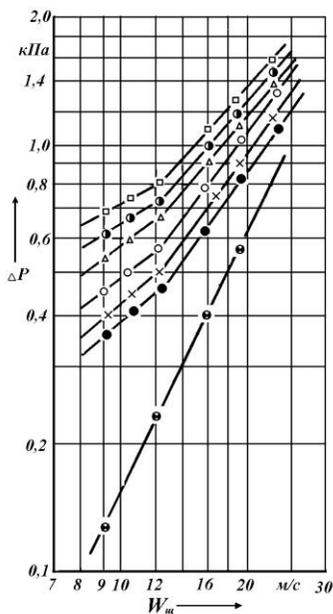


Рис.3.41. Зависимость гидравлического сопротивления (ΔP) (при $F_{щ}/F_{отв}=1,25$) от скорости газа в щелях ($W_{щ}$) при различных плотностях орошения (L , $m^3/m^2 \cdot ч$): ● - $\Delta P_{сух}$; ○ - 0,88; × - 1,77; ◻ - 3,54; △ - 5,31; ◐ - 7,08; ◑ - 26,0

Видно, что сопротивление сухой ступени пропорционально квадрату скорости газа в щелях завихрителя: ($P_{\text{сух}} \sim W_{\text{щ}}^2$), что отвечает автомодельному режиму движения однофазного потока. Из графиков гидравлического сопротивления орошаемой ступени видно, что существуют два режима работы ВКС. При $W_{\text{щ}} < 12$ м/с переходный режим, где гидравлическое сопротивление ($\Delta P_{\text{оп}} \approx W_{\text{щ}}^{0,83}$). При скорости газа $W_{\text{щ}} > 12$ м/с турбулентный режим ($\Delta P_{\text{оп}} \approx W_{\text{щ}}^{1,43}$) [162].

С ростом расхода жидкости увеличивается разность ($\Delta P_{\text{оп}} - \Delta P_{\text{сух}}$), что соответствует возрастанию количества жидкости в вихревой ступени, созданию развитой поверхности контакта фаз и приводит к интенсификации процессов теплообмена.

В результате обработки экспериментальных данных (рис.3.41) получено эмпирическое уравнение для расчета гидравлического сопротивления вихревой ступени в турбулентном режиме при скорости газа в щелях завихрителя $W_{\text{щ}} > 12$ м/с:

$$\Delta P_{\text{оп}} = 17,11 \cdot W_{\text{щ}}^{1,43} \cdot L^{0,2} \quad (3.39)$$

Как уже отмечалось в процессе концентрирования серной кислоты по малоотходной технологии, брызгоунос играет положительную роль. Унос серной кислоты газовым потоком со ступени на ступень приводит к такому распределению концентрации и температуры кислоты на ступенях, при котором пересыщения паров серной кислоты не достигает критического значения и не происходит образования тумана серной кислоты. Расчетные величины необходимого относительного уноса жидкости со ступени при этом должны быть в пределах $\varepsilon = 0,2 \div 0,4$ кг/кг. Столь значительное влияние межступенчатого уноса жидкости на снижение газового выброса при концентрировании серной кислоты определило необходимость всестороннего исследова-

ния брызгоуноса с контактной ступени в зависимости от изменения конструктивных и режимных параметров.

Как видно из рис. 3.42 и 3.43, на брызгонос жидкости со ступени существенное влияние оказывают расходы газовой и жидкой фаз и расстояние между контактной обечайкой тарелкой вышележащей ступени ($\delta/D_{к0}$) [163]. Кривые рис. 3.38 показывают, что зависимость брызгоуноса от скорости газа имеет максимум, который находится в области скорости газа в щелях завихрителя 15 – 17 м/с.

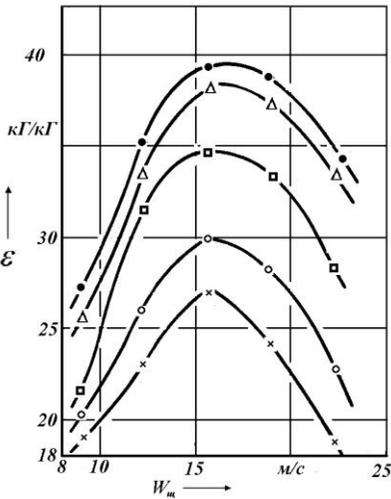


Рис.3.42. Зависимость относительного уноса жидкости из контактной ступени (ϵ) от скорости газа в щелях ($W_{ш}$) при различных плотности орошения ($L, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$): \times - 1,77; o - 3,54; \square - 5,31; Δ - 7,08; $*$ - 8,85

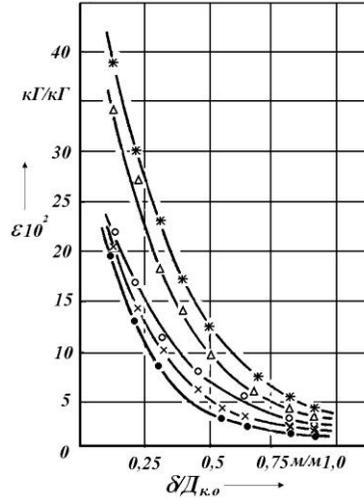


Рис.3.43. Зависимость относительного уноса жидкости (ϵ) от относительного зазора ($\delta/D_{к0}$) при плотности орошения $L=8,85 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ и скорости газа в щелях ($W_{ш}, \text{м/с}$): o - 8,96; Δ - 12,32; $*$ - 15,68; \times - 19,04; \bullet - 22,4

При увеличении скорости газа в щелях завихрителя до 15÷17 м/с наблюдается увеличение брызгоуноса со ступени, а при скоро-

сти газа выше этих значений брызгоунос со ступени снижается. С увеличением расхода жидкости толщина слоя жидкости возрастает, что приводит к повышению брызгоуноса со ступени.

Из рис. 3.44 видно, что с уменьшением зазора ($\delta/D_{\text{к0}}$) между вихревыми ступенями наблюдается существенное повышение брызгоуноса. При этом для обеспечения условий предотвращения туманообразования ($\varepsilon = 0,2 \div 0,4$) относительный зазор должен быть менее 0,25 м/м.

Результаты исследований зависимости относительного уноса от относительной высоты контактной обечайки ($H/D_{\text{к0}}$) представлены на рис.3.45. Сравнительная зависимость величины относительного брызгоуноса жидкости из ВКС без сепаратора (ε_1) и с сепаратором (ε_2) при $H/D_{\text{к0}}=0,545$; $\delta/D_{\text{к0}}= 0,303$ представлена на рис.3.44.

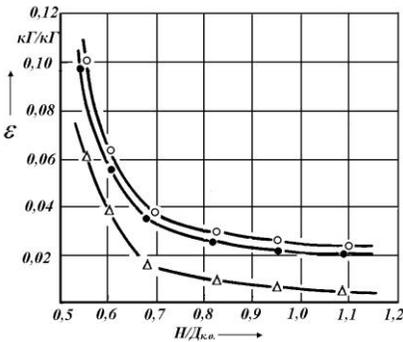


Рис.3.44. Зависимость относительного уноса жидкости (ε) от относительной высоты контактной обечайки ($H/D_{\text{к0}}$) при плотности орошения $L=8,85 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ и скорости газа в щелях ($W_{\text{щ}}$, м/с): о - 8,96; • - 15,68; Δ - 22,4

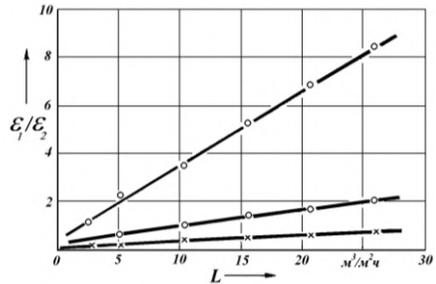


Рис.3.45. Зависимость отношения относительных уносов жидкости из ВКС без сепаратора (ε_1) и с сепаратором (ε_2) от плотности орошения (L) при скорости газа в щелях ($W_{\text{щ}}$, м/с): о - 15,68; • - 19,04; \times - 22,4

При увеличении $H/D_{\text{ко}}$ наблюдается снижение брызгоуноса. Таким образом, при проектировании вихревой контактной ступени для концентрирования серной кислоты нет необходимости в увеличении высоты контактной обечайки. При относительной высоте контактной обечайки $H/D_{\text{ко}} < 0,6$ обеспечивается необходимый унос жидкости со ступени, в пределах $0,2 \div 0,4$ кг/кг.

С увеличением скорости газа отношение $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ снижается с 8,5 до 0,16. Увеличение плотности орошения приводит к росту отношения $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, что более всего сказывается при снижении $W_{\text{ш}}$. Расположение сепаратора на контактной обечайке позволяет снизить относительный унос жидкости со ступени до 8,5 раз и обеспечить его значения в пределах допустимого $\varepsilon = 0,1$ кг/кг.

Важной характеристикой работы контактной ступени, определяющей время взаимодействия фаз и эффективность массообмена, является удерживающая способность по жидкой фазе.

Объемная концентрация жидкой фазы в исследуемой вихревой ступени определялась по формуле:

$$\omega = \frac{q}{V_{\text{ко}}}, \text{ м}^3/\text{м}^3, \quad (3.40)$$

где q - удерживающая способность ступени, м^3 ; $V_{\text{ко}}$ - объем контактной обечайки, м^3 .

На рис.3.46 представлена зависимость изменения удерживающей способности вихревой ступени по жидкой фазе (q) от скорости газа в щелях завихрителя ($W_{\text{ш}}$) при различных плотностях орошения. Видно, что с увеличением скорости газа в щелях, удерживающая способность ступени снижается. Это связано с тем, что с повышением скорости газа в щелях завихрителя происходит уменьшение толщины пленки жидкости, вращающейся в кольцевом сечении между завихрителем и контактной обечайкой. При этом возрастает унос жидкости газовым потоком на

вышележащую ступень. Увеличение расхода жидкости приводит к повышению удерживающей способности.

Влияние изменения высоты контактной обечайки на удерживающую способность ступени представлено на рис. 3.47.

С увеличением скорости газа в щелях завихрителя и высоты контактной обечайки ($H/D_{к0}$) происходит постепенное снижение объемной концентрации жидкой фазы (ω), а затем - ее возрастание. При этом в диапазоне изменения скорости $W_{щ} = 9 - 16$ м/с и относительной высоте $H/D_{к0} < 0,8$ наблюдается снижение объемной концентрации жидкой фазы, а при $H/D_{к0} > 0,8$ - ее рост.

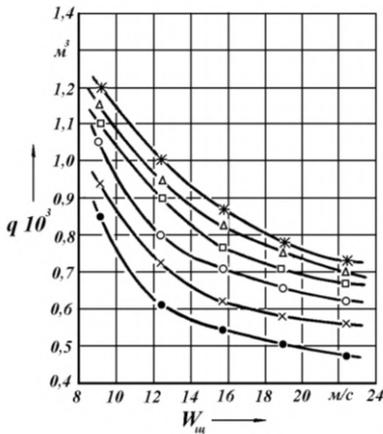


Рис.3.46. Зависимость удерживающей способности по жидкой фазе (q) от скорости газа в щелях завихрителя ($W_{щ}$) различных плотностях орошения (L , $м^3/м^2 \cdot ч$): \bullet - 0,88 ; \times - 1,77; \circ - 3,54; \square - 5,31; Δ - 7,08; $*$ - 8,85

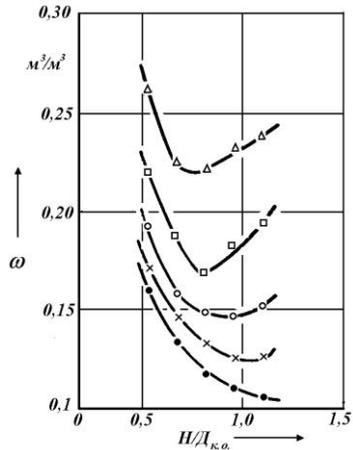


Рис.3.47. Зависимость объемной концентрации жидкой фазы (ω) от относительной высоты контактной обечайки ($H/D_{к0}$) при плотности орошения $L=8,85$ $м^3/м^2 \cdot ч$ и скорости газа в щелях ($W_{щ}$, м/с): Δ - 8,96; \bullet - 12,32; \circ - 15,68; \times - 19,04; \bullet - 22,4

Такое изменение ω можно объяснить совместным рассмотрением зависимости $\omega = f(H/D_{к0})$, представленной на рис.3.47, с зависимостями $\epsilon = f(\delta/D_{к0})$ и $\epsilon = f(H/D_{к0})$, представленными на

рис. 3.43 и 3.44. Относительный брызгоунос со ступени при этом оказывает существенное влияние на объемную концентрацию жидкой фазы в вихревой контактной ступени. С увеличением уноса жидкости со ступени объемная концентрация жидкой фазы снижается. Анализ графиков рис. 3.47 также показывает, что для увеличения ω нет необходимости в повышении высоты контактной обечайки. При скоростях газа в щелях завихрителя $W_{щ} = 9-16$ м/с и относительной высоте контактной обечайки $H/D_{ко} < 0,6$ обеспечивается высокая объемная концентрация жидкой фазы в вихревой ступени [162].

Исследование процесса массоотдачи в жидкой фазе проводилось методом десорбции кислорода из воды в воздух. С увеличением скорости газа в щелях завихрителя скорость передачи вещества в жидкой фазе повышается незначительно (рис. 3.48). С увеличением расхода жидкости (рис. 3.49) коэффициенты массоотдачи возрастают прямо пропорционально увеличению расхода жидкости.

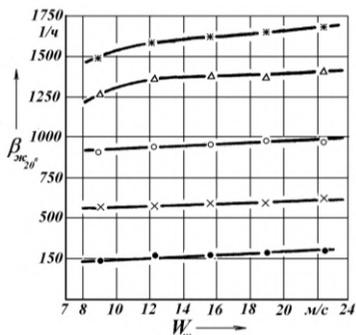


Рис.3.48. Зависимость объемных коэффициентов массоотдачи ($\beta_{жс,20}$) от скорости газа в щелях ($W_{щ}$) при различных плотностях орошения (L , м³/м²·ч):

- - 1,77; × - 3,54; о - 5,31; Δ - 7,08; * - 8,85

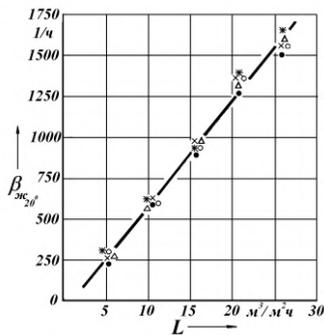


Рис.3.49. Зависимость объемных коэффициентов массоотдачи ($\beta_{жс,20}$) от плотности орошения (L)

при скорости газа в щелях ($W_{щ}$, м/с): • - 8,96; × - 12,32; о - 15,68; Δ - 19,04; * - 22,4

Экспериментальные данные по исследованию массоотдачи в жидкой фазе во второй и последующих вихревых контактных ступенях от изменения режимных параметров обобщены уравнением:

$$\beta_{ж20} = 28,44 L^{1,12} \cdot W_{ш}^{0,15}, \text{ м/с} \quad (3.41)$$

На рис. 3.50 представлена зависимость эффективности контактной ступени от плотности орошения ступени L . Видно, что эффективность массоотдачи в жидкости велика и увеличивается с увеличением расхода жидкости.

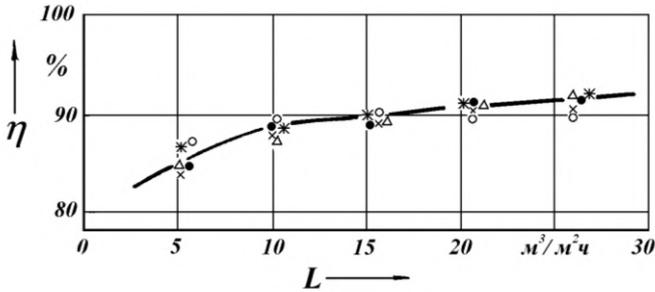


Рис.3.50. Зависимость эффективности вихревого устройства по массоотдаче в жидкой фазе (η) от плотности орошения (L) при скорости газа в щелях завихрителя ($W_{ш}$): • - 8,96; × - 12,32; о - 15,68; Δ - 19,04; * -22,4

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе вихревой контактной ступени:

$$Nu_{ж} = 878,28 \cdot Re_{ж}^{1,12} \quad (3.42)$$

где
$$\text{Nu}_{\text{ж}} = \frac{\beta_{\text{F}} \cdot S}{D} \quad (3.43)$$

$$\text{Re}_{\text{ж}} = \frac{L \cdot F_{\text{ко}}^2}{3600 \pi q D_{\text{ко}} \cdot F_{\text{ко}} - q} \quad (3.44)$$

В качестве характерной скорости жидкости V_L для числа $\text{Re}_{\text{ж}}$ выбрано отношение расхода жидкости к площади сечения пленки жидкости, поднимающейся по внутренней стенке контактной обечайки:

$$V_L = \frac{L}{3600 \pi S D_{\text{ко}} - S}, \quad \text{м/с} \quad (3.45)$$

где $S = q/F_{\text{ко}}$; q - удерживающая способность вихревой ступени по жидкой фазе, м^3 ; $F_{\text{ко}}$ - боковая поверхность контактной обечайки, м^2 .

Зависимость значений $\text{Nu}_{\text{ж}}$ от $\text{Re}_{\text{ж}}$ приведена на рис. 3.51.

Исследование массоотдачи в газовой фазе проводилась методом абсорбции аммиака водой. Увеличение скорости газа в контактной обечайке приводит к росту коэффициентов массоотдачи (см. рис. 3.52) без характерного излома, разделяющего работу ВКС на два гидродинамических режима работы (см. рис. 3.41). Это можно объяснить тем, что жидкость всегда достаточно сильно турбулизована и интенсивность массообмена велика. На рис. 3.53 представлено изменение коэффициента полезного действия ступени по газовой фазе от скорости газа.

В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение расчета коэффициентов массоотдачи в газовой фазе в вихревой контактной ступени:

$$\text{Nu}_{\text{г}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{Re}_{\text{г}}^{1,41} \quad (3.46)$$

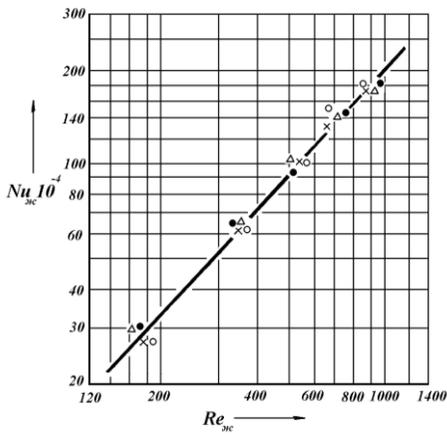


Рис.3.51. Зависимость величины критерия $Nu_{ж}$ от величины критерия $Re_{ж}$ для вихревой ферросилидовой ступени концентратора серной кислоты

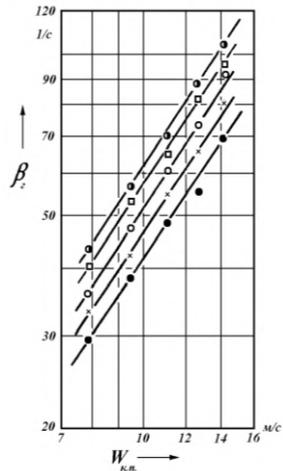


Рис.3.52. Зависимость коэффициента массоотдачи в газовой фазе (β_z) от скорости газового потока в контактном патрубке ($W_{к.п.}$) при различных плотностях орошения ступени:
($L, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$): \bullet - 30,0; \times - 45,6; \circ - 69,5; Δ - 90,5; \bullet - 118

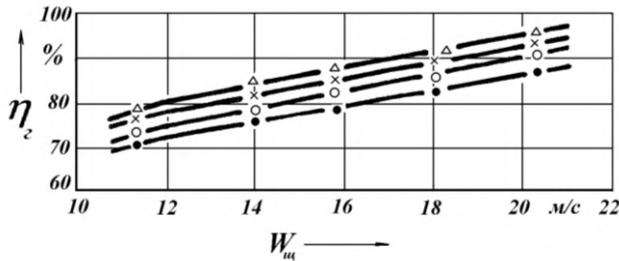


Рис.3.53. Зависимость коэффициента полезного действия по газовой фазе (η) от скорости газа в вихревой ступени при различных соотношениях массовых расходов фаз (L/G)

На основе исследования гидродинамических и массообменных характеристик второй и последующих по ходу газа вихревых контактных ступеней можно сделать следующие выводы:

1. Обнаружено два режима работы вихревой ступени. При скорости газа в щелях завихрителя $W_{щ} < 12$ м/с вихревая ступень работает в переходном режиме, а при $W_{щ} > 12$ м/с наступает турбулентный режим.

2. Брызгоунос жидкости из вихревой ступени существенно зависит от расхода газовой и жидкой фаз. При скорости газа в щелях завихрителя $W_{щ} = 13 \div 20$ м/с наблюдается экстремум в виде максимума брызгоуноса.

3. Исследование влияния высоты контактной обечайки ($H/D_{ко}$) на брызгоунос показало, что увеличение $H/D_{ко}$ приводит к уменьшению брызгоуноса (ϵ). При относительной высоте контактной обечайки $H/D_{ко} < 0,6$ обеспечивается необходимый унос жидкости с вихревой ступени ($\epsilon = 0,2 \div 0,4$ кг/кг).

4. Исследование влияние зазора между контактной обечайкой и тарелкой вышележащей ступени на унос жидкости со ступени показало, что для обеспечения брызгоуноса $\epsilon = 0,2 \div 0,4$ кг/кг относительный зазор ($\delta/D_{ко}$) должен быть менее 0,25.

5. Определено, что при расположении на контактной обечайке вихревой ступени тороидального сепаратора унос жидкости со ступени снижается до 8,5 раз и обеспечивается значение брызгоуноса (ϵ) в пределах допустимых $0 \div 0,01$ кг/кг.

6. Исследование изменения объемной концентрации жидкой фазы (ω) от относительной высоты контактной обечайки ($H/D_{ко}$) показало, что при скорости газа в щелях $W_{щ} = 13 \div 20$ м/с и $H/D_{ко} < 0,6$ обеспечивается высокая концентрация жидкой фазы в вихревой ступени.

7. Выявлено влияние режимных параметров на массоотдачу в жидкой и газовой фазах вихревой ступени. Установлено, что с увеличением расхода жидкости эффективности массообмена в жидкой и газовой фазах возрастают. Увеличение расхода газа

приводит к значительному росту коэффициента массоотдачи в газовой фазе.

8. Получены математические модели, описывающие зависимость гидродинамических и тепломассообменных параметров от изменения конструктивных и режимных параметров второй и последующих по ходу газа ступеней вихревой колонны.

3.5. Разработка конструкции промышленной вихревой колонны для малоотходного концентрирования серной кислоты

Проведенный анализ физико-химических основ и аппаратурного оформления процесса концентрирования серной кислоты, а также закономерностей процесса для предотвращения образования тумана кислоты позволили разработать основные способы для малоотходного концентрирования отработанной серной кислоты. Выявлено, что реализация этих способов в действующих промышленных концентраторах невозможна. В связи с этим разработана новая конструкция концентратора в виде колонного аппарата вихревого типа, позволяющего производить малоотходное концентрирование отработанной серной кислоты [164].

Число теоретических ступеней контакта фаз для малоотходного концентрирования серной кислоты должно быть не менее трех.

Исследования гидродинамических и массообменных характеристик первой футерованной и последующих по ходу газа вихревых ферросилидовых ступеней колонны позволили определить диапазоны изменения конструктивных и режимных параметров нового аппарата, позволяющего осуществить концентрирование серной кислоты без образования диоксида серы и без туманообразования. Выполненные аналитические и экспериментальные исследования позволили разработать конструкцию промышленной вихревой колонны концентрирования серной кисло-

ты. Промышленная вихревая колонна представлена на рис. 3.54 и состоит из пяти ступеней непосредственного концентрирования серной кислоты, двух ступеней улова брызг и абсорбции паров серной кислоты водой и одной ступени окончательного улова брызг серной кислоты.

К конструкции первой футерованной ступени вихревой колонны предъявляются особые требования. Для ликвидации локальных перегревов и термического разложения серной кислоты первая по ходу газа ступень контакта фаз вихревой колонны должна быть с восходящим прямотоком фаз и вращением турбулизированного слоя жидкой фазы на стенках вихревого устройства. Кроме того, первая ступень должна создавать интенсивный брызгоунос горячей продукционной 92%-ной кислоты на вторую ступень для предотвращения туманообразования в этой ступени.

Следует отметить, что новые принципы проектирования эффективного аппарата определяются не только параметрами безтуманной технологии, но и существенно зависят от материала, из которого изготовлен аппарат. Коррозионная стойкость конструкционных материалов - один из основных вопросов при разработке новых концентраторов серной кислоты. Сложность подбора материала связана с необходимостью работы в жестких условиях: высокая коррозионная активность среды, высокая температура и большие перепады температур.

Наиболее пригодным материалом для проведения процессов денитрации и концентрирования кислот является высококремнистый чугун - ферросилид с содержанием кремния 15÷17% [165]. Он устойчив в серной кислоте при любых концентрациях и температуре до 250°C. Однако ферросилид имеет значительную хрупкость и повышенный коэффициент термического расширения. Вследствие этого отливки из ферросилида при резких колебаниях температуры ($\pm 50^\circ\text{C}$) способны давать трещины. Это значит, что скорости нагрева или отвода тепла не должны быть очень большими.

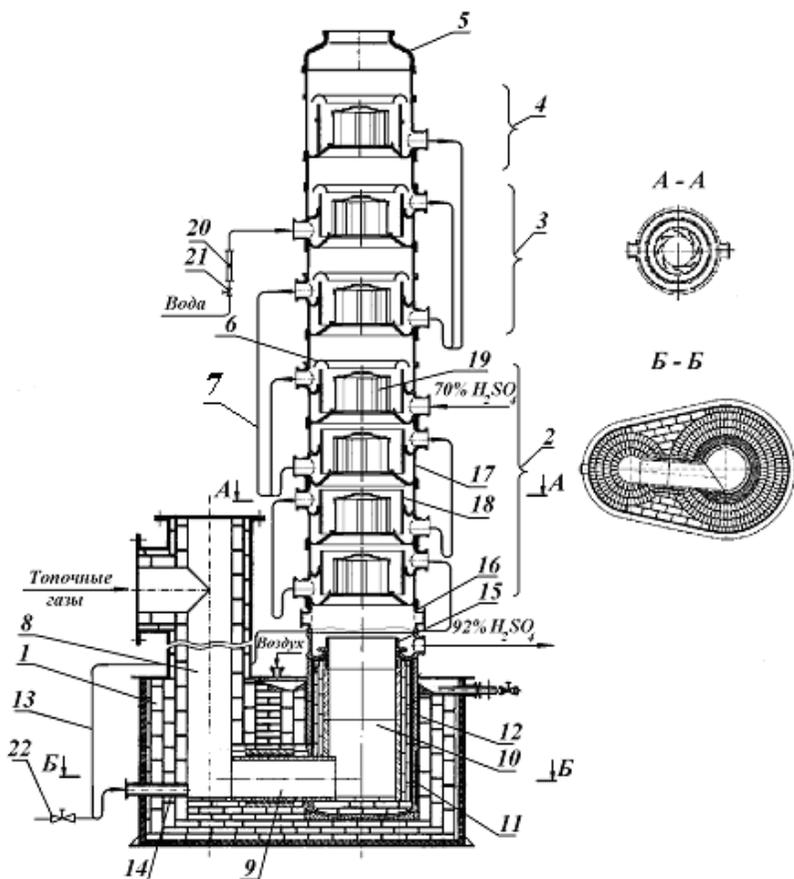


Рис.3.54. Вихревая ферросилидовая колонна концентрирования серной кислоты: 1 - первая продукционная футерованная ступень колонны; 2 – вихревые ферросилидовые контактные ступени; 3 - абсорбционные ступени; 4 - брызгоуловительная ступень; 5 - крышка; 6 - каплеотбойник; 7;13 - линия перетока кислоты; 8 - вертикальный канал входа газа; 9 - горизонтальный канал; 10 - вихревое одно сопловое устройство; 11 - ферросилидовое днище; 12 - полые царги; 14; 15 - патрубок; 16- патрубок для осмотра; 17 - царга; 18 - контактный патрубок; 19 - завихритель; 20 – ротаметр; 21 - вентиль; 22 – кран

Ферросилид не находит широкого распространения из-за низких механических свойств ($\sigma_{\text{изг}} \leq 20 \text{ кГс/мм}^2$) и высокой твердости ($HV = 350-450$), при которой невозможна обработка резанием. В 1980-1990 годах производились работы по улучшению механических свойств ферросилида с применением различных добавок. В отраслевой лаборатории Запорожского политехнического института разработан новый сплав ЧС15ДЧФ [166], который отличается лучшими механическими свойствами. Нами совместно с сотрудниками Казанского химзавода им. В.И. Ленина с целью улучшения механических свойств исследовано влияние добавок меди на ферросилид [167]. Содержание меди изменялось от 2-8%. Проведено исследование по коррозионному растрескиванию образцов ферросилида с различным содержанием меди от резкого перепада температур. Исследовано 300 циклов: нагревание - охлаждение. Нагревание осуществлялось в 92% растворе H_2SO_4 при температуре 200°C , а охлаждение - в воде при 20°C . Трещин не обнаружено. Исследована потеря массы ферросилида с различным содержанием меди во времени в растворе 70%-ной серной кислоты при $t = 170^\circ\text{C}$. Результаты испытаний представлены на рис. 3.55.

Проводилось также определение механических свойств образцов ферросилида с различным содержанием меди на маятниковом копре. На основе проведенных исследований установлено, что по всем показателям наилучшим оказался образец с содержанием меди 6%. Выданы рекомендации литейному участку Казанского химзавода им. В.И. Ленина по добавкам меди в ферросилид с целью улучшения его механических свойств. Однако применять ферросилид для создания первой ступени контакта фаз концентратора серной кислоты, где температура газов на входе составляет $800-1000^\circ\text{C}$, без термической защиты пока невозможно/

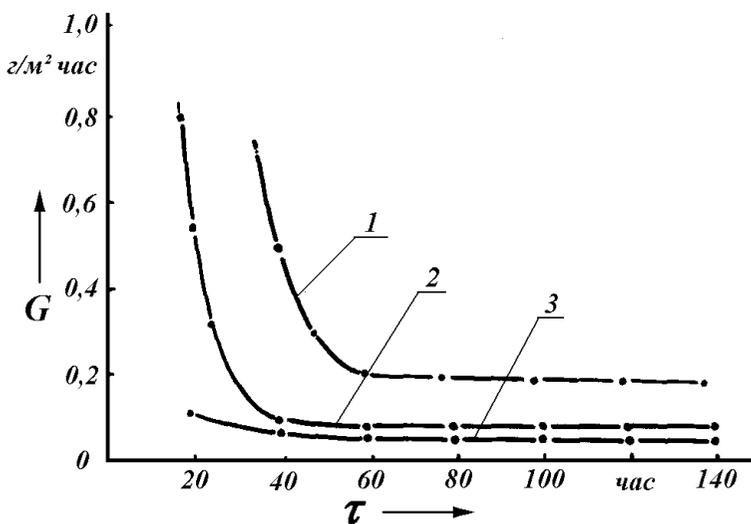


Рис.3.55. Потеря массы образца ферросида (G) с различным содержанием меди во времени (τ) в растворе серной кислоты (H_2SO_4 — 70%; HNO_3 - 0,1%; H_2O -29,0%) при температуре 170°C. Содержание меди, % мас.: 1 - 2; 2 - 4; 3 - 6

Из числа антикоррозионных материалов для термической защиты ферросида наиболее надежными являются кислотоупорные керамические плитки и кирпич. Поэтому первая ступень контакта фаз может быть изготовлена из ферросида, однако, для предотвращения термических ударов, ферросилид должен быть защищен изнутри футеровкой из кислотоупорной керамики. В этой связи конструкция первой ступени нового аппарата должна быть простой в изготовлении. Наиболее приемлемой конструкцией является ранее испытанное и модифицированное вихревое контактное устройство с односопловым вводом газа.

Первая по ходу газового потока ступень промышленной колонны состоит из вертикального канала входа топочных газов,

вихревого односоплового устройства с горизонтальным тангенциальным каналом взаимодействия газожидкостного потока, зоны сепарации продукционной 92% серной кислоты из газового потока.

Первая по ходу газового потока продукционная ступень контакта фаз конструктивно выполнена в виде емкости, футерованной изнутри кислотоупорным кирпичом. В ней установлено ферросилидовое днище, также футерованное изнутри тремя слоями дунитовых плиток. Футеровка позволяет предохранить от растрескивания ферросилидовое днище и установленные на него полые царги при резких перепадах температур, что повышает надежность колонны в эксплуатации. Ферросилидовое днище является основанием всей верхней части колонны.

Топочные газы в первую ступень колонны входят в вертикальный канал, который далее переходит в горизонтальный. Горизонтальный канал (рис. 3.54) входит тангенциально в вихревое односоплое устройство. Серная кислота поступает в первую ступень колонны через патрубок, расположенный в нижней части вертикального канала. Серная кислота при этом поступает из второй ступени и проходит через гидрозатвор.

Между первой и второй ступенями установлена зона сепарации фаз. Продукционная 92% серная кислота выводится из аппарата в области зоны сепарации фаз над первой ступенью.

Вторая и последующие вихревые ступени колонны выполнены из ферросилида марки ЧС – 15. Каждая ступень (рис. 3.56) состоит из установленных друг на друга ферросилидовых царг. Нижняя царга выполнена с патрубком 5 для ввода кислоты, а верхняя царга с патрубком 6 - для вывода кислоты из ступени. Уплотнение между царгами достигается за счет расположения между обточенными опорными поверхностями царг прокладок из фторопластового уплотнительного материала. Нижняя царга выполнена с тарелкой, а верхняя имеет центральное отверстие с отбортовкой. На нижнюю царгу устанавливается завихритель 3.

Он выполнен в виде глухого сверху цилиндра, на боковой поверхности которого расположены лопатки 4.

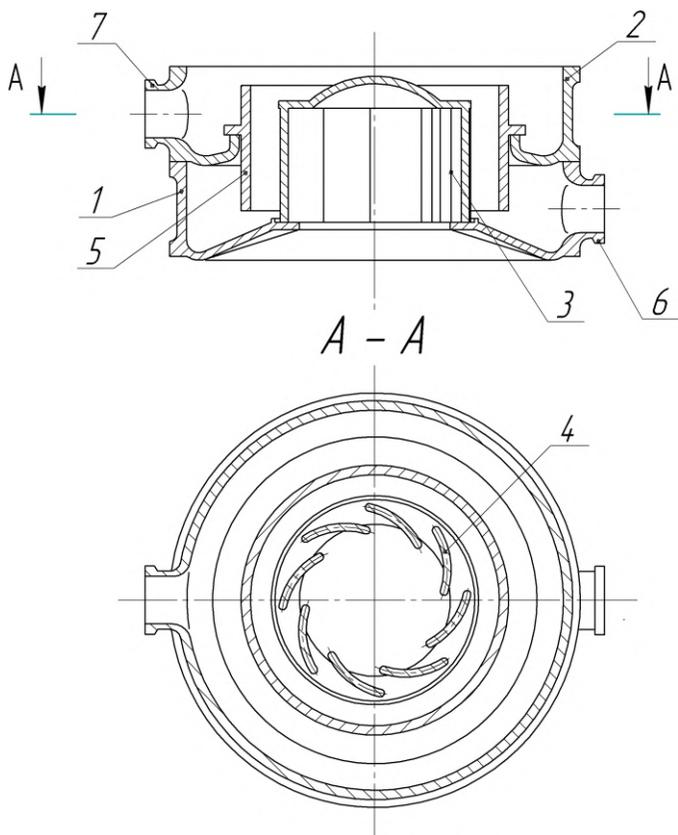


Рис.3.56. Вихревая контактная ступень: 1 – нижняя царга; 2 – верхняя царга; 3 – завихритель; 4 - лопатки завихрителя; 5 – контактная обечайка; 6 – патрубок входа жидкости на ступень; 7 – патрубок выхода жидкости со ступени

На рис. 3.57 – 3.59 представлены фотографии основных деталей промышленной вихревой ферросилидовой колонны.



Рис.3.57. Царга рабочая



Рис.3.58 Тарелка с завихрителем



Рис.3.59. Контактный патрубок

На верхнюю царгу устанавливается контактная обечайка 4, опирающаяся своей наружной отбортовкой на отбортовку верхней царги. При этом между нижней частью контактной обечайки и тарелкой нижней царги образуется зазор, через который кислота входит в зону между завихрителем и контактной обечайкой. Между верхней частью контактной обечайки и тарелкой вышележащей ступени образуется кольцевая щель, через которую жидкость отделяется от газового потока. Рабочие ферросилидвые ступени соединяются между собой переточными трубами 7, которые расположены снаружи колонны в виде гидрозатворов. Слабая 70% серная кислота подается в пятую по ходу газового потока рабочую ступень

Над зоной концентрирования кислоты расположена абсорбционная ступень 12. Сверху над ступенью абсорбции находится брызгоголовушка. На контактную обечайку пятой рабочей ступени установлен тороидальный сепаратор 9 для повышения эффективности отделения жидкости от газового потока. Уловленная в

абсорбционной и брызгоуловительной ступени серная кислота перетекает вниз через гидрозатворы.

На крышке ферросилидовой колонны имеются три патрубка. Центральный патрубок предназначен для выхода отходящих газов из колонны. Два других патрубка служат для установки датчиков температуры и давления газов сверху колонны.

Вихревая ферросилидовая колонна концентрирования серной кислоты (рис.3.53) состоит из следующих зон:

- 1) производственная ступень контакта фаз, совмещенная с футерованным основанием колонны;
- 2) многоступенчатая зона концентрирования серной кислоты совмещенная с абсорбцией паров серной кислоты в режиме работы без образования тумана;
- 3) зона очистки отходящих газов от остатков паров серной кислоты водой.

Над колонной установлена ловушка конденсата и труба выброса отходящих газов в атмосферу. Образующийся конденсат возвращается в колонну.

Колонна концентрирования серной кислоты работает в многоступенчатом противоточном режиме взаимодействия фаз. Вихревые контактные устройства на каждой ступени работают в режиме восходящего прямотока. Исходная слабая 70% серная кислота поступает в колонну нижнюю царгу пятой по ходу газа вихревой ступени. Пройдя сверху вниз через ферросилидовые вихревые ступени, уловив пары серной кислоты из газов и отдав газовому потоку часть воды, серная кислота поступает через переточные трубы в первую, производственную ступень колонны. Горячие топочные газы при температуре $700\div 900^{\circ}\text{C}$ поступают в первую ступень колонны по вертикальному каналу. Струя горячего газа подхватывает и диспергирует жидкость на дне горизонтального канала. Высокотурбулизированный газожидкостный поток по горизонтальному каналу поступает в односопловое вихревое контактное устройство. Скорость газового потока на

входе в вихревое устройство находится в пределах 15-25 м/с. В односопловом вихревом устройстве на дне аппарата газ раскручивает жидкость и поднимает ее вверх в виде высокотурбулизированного вращающегося слоя. Слой жидкости вращается на цилиндрической стенке вихревого устройства.

В верхней части вихревого устройства крутка газового потока падает и образуется факел брызг продукционной 92% серной кислоты. Температура газового потока снижается с 900 до 230°C. Установленная над футерованной первой вихревой ступенью вторая ферросилидовая ступень интенсивно орошается брызгами продукционной горячей кислоты поступающими с газовым потоком из первой ступени. Интенсивный брызгоунос кислоты и орошение ферросилидовых элементов приводит к тому, что перепад температуры на стенках ферросилида во всех частях колонны не превышает 50°C. Поэтому ферросилид не трескается и не наблюдается локальных перегревов кислоты ни в каких частях колонны.

Из нижней первой ступени газовый поток поступает во вторую, ферросилидовую вихревую ступень. Пройдя центральное отверстие нижней царги и лопатки завихрителя, газовый поток повторно раскручивается в области между завихрителем и контактным патрубком. Жидкость в вихревое устройство поступает из вышележащей вихревой ступени и проходит через зазор между контактной обечайкой и тарелкой. Газ и жидкость контактируют между собой в пространстве между завихрителем и контактным патрубком. Газовый поток выходящий из щелей завихрителя, раскручивает жидкость и она поднимается вверх по контактному патрубку. Ферросилидовая внутренняя поверхность контактной обечайки после литья не обрабатывается. Её шероховатость способствует дополнительной интенсификации тепломассообменных процессов [168, 169]. Жидкость вращается на внутренней поверхности контактной обечайки в виде высокотурбулизированного слоя. Часть жидкости при входе в кон-

тактную обечайку эжектируется внутрь завихрителя и вылетает из щелей завихрителя в виде диспергированных в газовом потоке капель. Капли жидкости интенсивно бомбардируют вращающийся турбулизированный слой жидкости, дополнительно увеличивая активную обновляющуюся высокоразвитую поверхность контакта фаз. В зоне сепарации (между контактной обечайкой и тарелкой вышележащей ступени) за счет центробежных сил происходит отделение жидкости от газового потока. Через боковой штуцер жидкость перетекает на нижележащую ступень. Часть жидкости из ступени уносится газовым потоком на вышележащую ступень контакта фаз. При этом создается такое распределение концентраций серной кислоты на ступенях, при котором величина пересыщения газовой фазы парами серной кислоты не достигает критического значения.

На пятой ступени происходит дополнительная сепарация фаз с помощью тороидального сепаратора. Далее отходящие газы проходят две абсорбционные ступени, где происходит абсорбция остатков паров серной кислоты водой. Образующаяся при этом слабая серная кислота с концентрацией 30÷50 % перетекает на пятую рабочую ступень. Очистка отходящих газов от уносимых из абсорбционных ступеней капель жидкости осуществляется в брызгоуловительной ступени. Отходящие газы через трубу выброса газов, совмещенную с ловушкой конденсата, выбрасываются в атмосферу. Образующийся конденсат возвращается обратно в колонну.

Изготовление первых опытно-промышленных вариантов конструкций вихревой колонны проводилось совместно со специалистами литейщиками Казанского химического завода им. В.И. Ленина. В результате многолетней эксплуатации первых вихревых колонн на заводах в Казани, Стерлитамаке, Котовске, Дзержинске определены пути дальнейшего совершенствования конструкции аппарата с целью повышения производительности и надежности. Например, для уменьшения эрозионного износа

футеровки днища колонны разработаны конструкции вставок из каменного литья. Вставки из каменного литья изготовлены в ОАО «Первоуральский завод горного оборудования» и смонтированы в вихревой колонне в ФКП «Тамбовский пороховой завод». Кроме того, разработана конструкция рабочей ступени вихревой колонны (рис. 3.60), представляющая собой единую царгу 1 с установленными на ней завихрителем 2 и контактными патрубками 3. В этой конструкции на 20 – 30% увеличена площадь сечений для прохода газового и газожидкостного потоков. Данная конструкция позволяет увеличить производительность, сократить сроки монтажа колонны и повысить герметичность колонны.

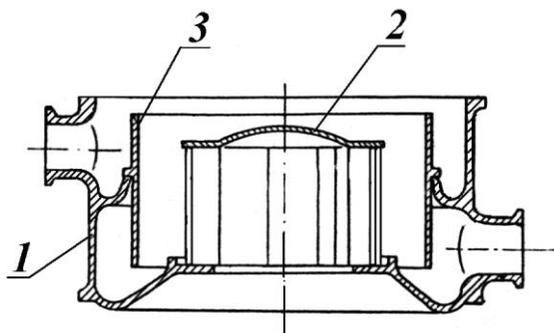


Рис.3.60. Вихревая ферросилидодвая ступень, состоящая из одной царги: 1 – царга; 2 – завихритель; 3 – контактный патрубок

Для сокращения брызгоуноса разработана модификация конструкции вихревой колонны с более эффективной системой улова жидкости, которая движется в виде пленки по стенкам. Схема конструкции представлена на рис. 3.61 [170].

Система улова уноса жидкости смонтирована на крышке 1 вихревой колонны. Крышка выполнена с обечайкой 2, на которую установлен карман 3. В отверстие кармана закреплена фторопластовая труба 4 ($D_y = 50$ мм). Нижняя часть фторопластовой трубы выполнена с гидрозатвором 5.

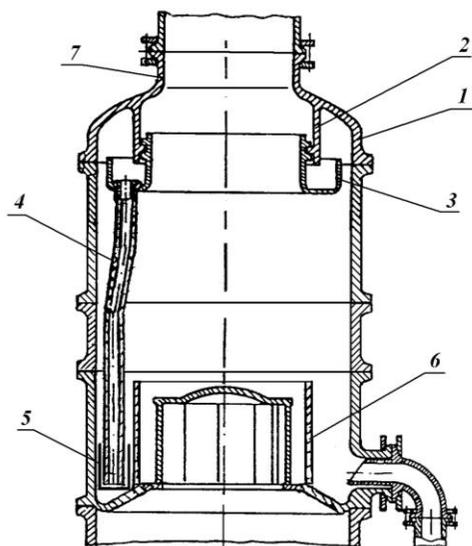


Рис.3.61. Устройство системы улова пленочной жидкости: 1 – крышка; 2 – обечайка; 3 – карман; 4 – труба; 5 – гидрозатвор; 6 - брызгоуловительная ступень

При увеличении производительности колонны скоростной газовый поток поднимает жидкостную пленку вверх по стенке колонны. Газовый поток выводится из колонны через патрубок 7, а жидкостная пленка движется с газовым потоком к обечайке 2. Достигая обечайки под действием сил тяжести, она стекает в карман, из которого отводится по фторопластовой трубе на брызгоуловительную ступень 6.

Определено, что при этом брызгоунос из крышки колонны в зависимости от расходов газовой и жидкой фаз уменьшается на 60 - 90%. Ликвидация капельного и пленочного уносов жидкости из колонны способствует повышению производительности и степени очистки отходящих газов без дополнительных энергозатрат.

3.6. Техническая характеристика вихревой ферросилидовой колонны

Техническая характеристика вихревой ферросилидовой колонны представлена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Техническая характеристика

№№ п/п	Наименование параметра, единица измерения	Величи- на пара- метра
1	2	3
1.	Производительность по слабой 68 ÷ 70% серной кислоте, т/сут	143
2.	Производительность по готовой продукции 92% серной кислоте, т/сут	80 ÷ 100
3.	Расход воздуха на входе в топку, м ³ /ч	6400
4.	Давление воздуха, кПа	12 ÷ 15
5.	Температура топочных газов на входе в колонну, °С	min 800 max 900
6.	Концентрация слабой серной кислоты на входе в колонну, % масс.	68 ÷ 70
7.	Концентрация серной кислоты на выходе из колонны, % масс.	91 ÷ 92
8.	Класс опасности среды по ГОСТ 12.1.007-76	2
9.	Температура слабой серной кислоты на входе в колонну, °С	150 ÷ 160
10.	Температура продукционной серной кислоты на выходе из колонны, °С	210 ÷ 230
11.	Температура газов после первой ступени, °С	min 210 max 230
12.	Температура газов после пятой ступени, °С	min 140 max 160

Окончание табл. 3.1

1	2	3
13.	Температура газов на крышке колонны, °С	min 110 max 130
14.	Температура газов в трубе выброса газов, °С	min 40 max 70
15.	Гидравлическое сопротивление вихревой колонны, кПа	min 10 max 14
16.	Внутренний диаметр вихревой колонны, мм	1000
17.	Высота нижней и верхней царг, мм	250
20.	Диаметр патрубка входа топочных газов, мм	400
21.	Диаметр контактного патрубка, мм	660
22.	Диаметр отверстия для входа газа в царгу, мм	400
23.	Внутренний диаметр переточных труб, мм	80
23.	Масса ферросилидовых деталей вихревой колонны, т	12,0
24.	Высота вихревой колонны, м	8,50
	Габаритная длина первой ступени, м	3,40
	Габаритная ширина первой ступени, м	2,13
25.	Общая масса вихревой колонны (уточняется при изготовлении), т	30,7
26.	Группа аппарата по ОСТ 26-291-94	5а
27.	Тип аппарата	ВЭП
28.	Основной материал вихревой колонны: высококремнистый чугун – ферросилид марки ЧС-15 ГОСТ 7769-82	
29.	Число циклов нагружения за весь срок службы	не более 30
30.	Срок службы нижней футерованной части колонны	2 года
31.	Срок службы верхней ферросилидовой части колонны	15 лет

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ВИХРЕВОЙ ФЕРРОСИЛИДОВОЙ КОЛОННЕ

4.1. Описание малоотходного технологического процесса концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне

Схема технологического процесса концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне представлена на рис. 4.1. Технология состоит из следующих стадий [167]:

1) нагрев воздуха, подаваемого нагнетателем 1, в топке нагрева газов (в смесительном воздухонагревателе) 2;

2) выпаривание воды из 68 ÷ 70% серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне 3 с получением крепкой 92% кислоты;

3) охлаждение крепкой 92 % серной кислоты в первичном холодильнике 4 с 210 – 230⁰С до 170⁰С и далее в холодильнике 5 с фторопластовыми охлаждающими элементами с 170⁰С до 80⁰С.

4) очистка отходящих из вихревой колонны газов от брызг и капель серной кислоты в брызгоуловителе 6. Отходящие газы после брызгоуловителя через трубу выброса газов 7 выбрасываются в атмосферу. Труба выброса газов установлена на крышке брызгоуловителя.

Отработанная 68 ÷ 70% серная кислота из отделения денитрации отработанных кислот поступает по кислотопроводу 8 в отделение концентрирования серной кислоты. Вихревая колонна концентрирования серной кислоты работает совместно

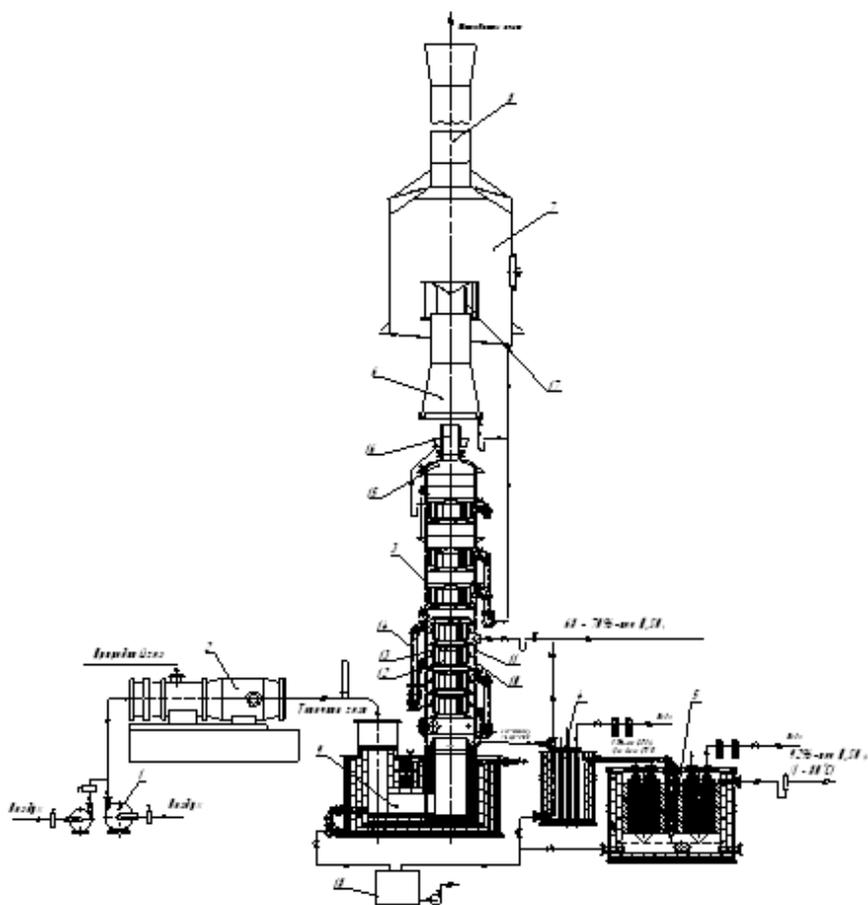


Рис. 4.1. Схема технологического процесса концентрирования отработанной серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне:

- 1- воздуходувка; 2 - воздухонагреватель СВ-3; 3 - вихревая ферросилидовая колонна; 4 - первичный холодильник; 5 - холодильник с фторопластовыми охлаждающими элементами; 6 – эжектор; 7 - брызгоуловитель; 8 - труба выброса газов; 9 - одноканальное вихревое устройство; 10- нижняя царга; 11 - верхняя царга; 12 - завихритель; 13 - контактный патрубок; 14 – линия перетока кислоты; 15 – крышка колонны; 16– сопло эжектора; 17 – каплеотбойник; 18 – аварийная емкость

с колонной денитрации отработанных кислот. Слабая серная кислота из колонны денитрации с концентрацией 68 – 70% поступает в вихревую колонну концентрирования отработанной серной кислоты. Выпаривание воды из отработанной 68 ÷ 70% серной кислоты осуществляется горячими топочными газами, поступающими из смесительного воздухонагревателя. В воздухонагреватель (топку) 1 воздуходувкой 2 подается воздух, для нагрева которого в топке сжигается природный газ. Расход подаваемого в топку воздуха регулируется задвижкой. В топке образуются топочные газы, нагретые до 800 – 900⁰С, которые далее поступают по газоходу в нижнюю часть вихревой колонны на первую по ходу газового потока ступень. В газоходе установлен патрубок с фланцем и разрывной мембраной. Разрывная мембрана срабатывает при превышении давления топочных газов в топке свыше расчетного значения.

Концентрирование отработанной серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне осуществляется путём непосредственного соприкосновения горячих топочных газов и серной кислоты.

Нижняя часть колонны является первой по ходу газового потока ступенью и представляет собой вертикальную стальную сварную емкость, футерованную изнутри кислотоупорными материалами. Внутри футеровки имеется вихревое устройство и два канала:

- вертикальный канал для входа топочных газов;
- горизонтальный канал, для входа в вихревое устройство. Горизонтальный канал расположен тангенциально относительно вихревого устройства.

На футерованную часть колонны установлена верхняя ферросилидовая часть. Верхняя часть изготовлена из высококремнистого чугуна – ферросилида марки ЧС-15. Вихревая ферросилидовая колонна состоит из пяти рабочих ступеней, из которых первая ступень – футерованная, а вторая, третья, четвертая и

пятая ступени – ферросилидовые. На этих ступенях происходит концентрирование серной кислоты. Над рабочими ступенями установлены три брызгоуловительные ступени для отделения брызг и капель серной кислоты от газового потока.

Контактирование горячих газов и серной кислоты в вихревых устройствах осуществляется в режиме прямотока фаз, а в колонне в противоточном режиме. Отработанная $68 \div 70\%$ серная кислота при температуре $150 \div 160^{\circ}\text{C}$ подаётся на пятую, по ходу газового потока, рабочую ступень вихревой колонны. Кислота в вихревую колонну подается из колонны денитрации отработанных кислот.

Вихревая ферросилидовая колонна работает следующим образом. Горячий газовый поток, поступающий из топки нагрева газов, опускается вниз по вертикальному каналу и подхватывает серную кислоту, поступающую из второй ступени колонны. При этом образуется газожидкостной поток, который проходит по горизонтальному каналу днища и тангенциально входит в вихревое устройство. В вихревом устройстве газожидкостной поток приобретает вращательное движение и по внутренней стенке поднимается вверх. Горячий газовый поток при движении по горизонтальному каналу и внутри вихревого устройства взаимодействует с серной кислотой и выпаривает из неё воду. В пространстве между первой и второй рабочими ступенями происходит разделение газожидкостного потока на газовую и жидкую составляющие. Газовый поток, содержащий брызги и капли серной кислоты поступает далее на вышележащую, вторую по ходу газового потока рабочую ступень. Укрепленная 92% серная кислота стекает на отбортовку царги и через патрубок царги выхода кислоты по кислотопроводу отводится в первичный холодильник крепкой серной кислоты 4, где охлаждается с $210 - 230^{\circ}\text{C}$ до 170°C .

Вторая, третья, четвертая и пятая рабочие ступени выполнены конструктивно одинаковыми и изготовлены из высоко-

кремнистого чугуна - ферросилида марки ЧС- 15. Ферросилид обладает высокой коррозионной стойкостью в серной кислоте. Однако аппараты, изготовленные из высококремнистого чугуна - ферросилида не переносят резких колебаний температуры. Поэтому при эксплуатации вихревой колонны надо строго соблюдать правило – в холодную колонну нельзя подавать горячую серную кислоту и, наоборот, в разогретую колонну нельзя подавать холодную кислоту. Перед подачей горячей кислоты вихревую колонну необходимо постепенно прогреть. Горячую кислоту в прогретую колонну вначале необходимо подавать в небольшом количестве, постепенно увеличивая ее расход.

Вихревая ферросилидовая ступень работает следующим образом: закрученный газовый поток из первой ступени поступает во внутреннее пространство завихрителя второй ступени. Пройдя лопатки завихрителя, газовый поток дополнительно закручивается в области между завихрителем и контактными патрубком. Серная кислота через патрубок поступает на тарелку нижней царги и через зазор между контактными патрубком и тарелкой царги входит в кольцевую область между завихрителем и контактными патрубком. Струи газового потока, выходящие из щелей между лопатками завихрителя, раскручивают серную кислоту и поднимают вверх по внутренней стенке контактного патрубка. Кислота при входе в контактный патрубок также частично эжектируется внутрь завихрителя и вылетает через щели между лопатками в виде капель. Капли жидкости интенсивно бомбардируют вращающийся турбулизованный газожидкостный слой поднимающийся по внутренней стенке контактного патрубка и дополнительно увеличивают высокоразвитую поверхность контакта фаз. При этом происходит испарение воды из серной кислоты. Закрученный газожидкостный поток поднимается вверх по внутренней стенке контактного патрубка и поступает в пространство между верхним срезом контактного патрубка и вышележащей царгой, где за счёт центробежных сил, про-

исходит отделение серной кислоты от газожидкостного потока. Кислота стекает на отбортовку верхней царги и через боковой патрубков отводится на нижележащую ступень.

Горячие топочные газы, контактируя на рабочих ступенях с серной кислотой, отдают ей своё тепло, насыщаются парами воды и поступают в брызгоуловительные ступени. Проходя последовательно три брызгоуловительные ступени, газовый поток освобождается от брызг и капель серной кислоты и поступает в эжектирующее устройство брызгоуловителя.

Серная кислота с пятой рабочей ступени стекает самотеком на четвертую ступень, откуда на третью ступень, из третьей на вторую ступень и далее на первую ступень. На каждой ступени кислота взаимодействует с горячим газовым вихревым потоком, укрепляется, и в виде готовой продукции - 92% серная кислота из первой ступени контакта фаз поступает на охлаждение в первичный холодильник.

В первичном холодильнике охлаждение серной кислоты осуществляется через погруженные в кислоту теплообменные трубы. Внутри труб подается охлаждающая вода. Серная кислота находится в межтрубном пространстве. Охлажденная с 210 - 230°C до 170°C серная кислота из первичного холодильника поступает в холодильник с фторопластовыми охлаждающими элементами 5.

Холодильник работает следующим образом. Концентрированная 92%-ная серная кислота при температуре 170°C поступает через патрубок и центральную трубу в днище холодильника, откуда растекается внутри горизонтальных фторопластовых труб коллектора и равномерно распределяется по нему. Далее горячая серная кислота проходит через отверстия трубной решетки и поднимается вверх по четырем вертикальным фторопластовым трубам, внутри которых находятся фторопластовые охлаждающие элементы. Каждый фторопластовый охлаждающий элемент представляет собой пучок фторопластовых трубок,

в которые через патрубки подается охлаждающая вода. Охлаждающая вода проходит предварительную очистку в фильтре. Серная кислота проходит в межтрубном пространстве фторопластовых пучков охлаждается. Теплообмен между горячей кислотой и холодным теплоносителем осуществляется по принципу противотока. При этом происходит интенсивное охлаждение кислоты, движущейся в межтрубном пространстве. Поднимаясь до верхнего торца фторопластовых труб, охлажденная кислота переливается на поверхность футеровки и выводится из холодильника через патрубок. Далее серная кислота проходит через эпруветку. Эпруветка предназначена для отбора проб серной кислоты, контроля температуры и концентрации.

Для опорожнения и чистки первичного холодильника предусмотрен патрубок. Во время работы фторопластового холодильника шламовые осадки скапливаются в горизонтальной трубе коллектора и по мере накопления, после опорожнения холодильника, удаляются через патрубки. Слив кислоты осуществляется открытием кранов в сборник 18. Охлажденная серная кислота из холодильника при температуре 60°C поступает в сборник.

В аварийных случаях, при внезапном отключении газодувки, возможно заполнение первой ступени вихревой колонны кислотой. Для опорожнения первой ступени на линии перетока кислоты установлен кран, который соединен кислотопроводом с приемной емкостью 18. Серная кислота из приемной емкости перекачивается насосом в емкость отработанной кислоты.

Горячие топочные газы по мере движения в колонне вверх отдают тепло и насыщаются парами воды. Температура топочных газов после пятой рабочей ступени составляет $150 - 160^{\circ}\text{C}$. Далее отходящие газы проходят брызгоуловительные ступени, где происходит осаждение брызг и крупных капель серной кислоты из газового потока. Осажденная на брызгоуловительных ступенях серная кислота перетекает по линии перетока кислоты

на пятую рабочую ступень. Температура отходящих газов после брызгоуловительной ступени (на крышке колонны) составляет 110 -130⁰ С. Далее отходящие газы через сопло эжектора 31 поступают в конфузор 32 брызгоуловителя. Брызгоуловитель изготовлен из стали 06Х23Н28М3ДЗТ (ЭИ-943). Эта сталь является коррозионностойкой в серной кислоте любой концентрации до температуры 80⁰С. Охлаждение отходящих газов после вихревой колонны со 110 -130⁰ С до 70 - 80⁰ С осуществляется в эжекторе. Газы, выходящие из колонны, эжектируют в конфузоре воздух и охлаждаются. Образующийся в эжекторе конденсат по линии перетока кислоты самотеком стекает в колонну. Охлаждённые газы поступают далее в брызгоуловитель 7, где происходит окончательный улов брызг и капель серной кислоты. В брызгоуловителе осуществляется очистка отходящих газов от брызг и капель серной кислоты в поле центробежных и гравитационных сил. На первой ступени очистки вращающийся газовый поток поступает внутрь завихрителя 17, расположенного в нижней части брызгоуловителя, и, проходя через щели, образованные лопатками завихрителя приобретает дополнительную крутку. Скорость газового потока в щелях завихрителя составляет 5-7 м/с. При прохождении завихрителя происходит осаждение капель кислоты за счет удара о лопатки завихрителя. В пространстве между завихрителем и корпусом брызгоуловителя за счет центробежных сил происходит дополнительное осаждение крупных капель и брызг серной кислоты из газового потока. Образующийся в нижней части брызгоуловителя конденсат стекает по линии перетока кислоты в вихревую колонну. Далее отходящие газы проходят через верхнюю часть брызгоуловителя, где скорость газового потока снижается до 0,5 – 0,8 м/с. При этой скорости происходит осаждение капель серной кислоты из газового потока в поле гравитационных сил. Очищенный газовый поток далее через трубу выброса газов 8 выбрасывается в атмосферу.

4.2. Результаты промышленных испытаний малоотходной технологии концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне

Опытно-промышленные испытания вихревой ферросилидовой колонны концентрирования серной кислоты проводились на химических заводах в Казани, Стерлитамаке, Котовске, Перми [171,172]. В ходе испытаний контролируемые параметры колонны фиксировались ежечасно в оперативных журналах испытаний. Газовый анализ отходящих газов на выходе из колонны проводился по ОСТ 84.2319-84.2323-87 [173 - 175] на содержание суммы кислых газов, тумана серной кислоты, сернистого ангидрида, оксидов азота и азотной кислоты.

Испытания проводились в следующей последовательности.

При определенном напоре подаваемого в топку воздуха изменялась температура топочных газов, поступающих в колонну. При этом соблюдалось условие получения на выходе из колонны продукционной (92%) серной кислоты за счет изменения расхода подаваемой в колонну слабой (70%) серной кислоты. Концентрация подаваемой в колонну серной кислоты составляла $69 \div 72\%$ масс. Содержание азотной кислоты и оксидов азота в ней находилось в пределах $0 \div 0,05\%$ масс. Температура слабой серной кислоты составляла от $160 \div 170^{\circ}\text{C}$.

Испытания проводились при изменении давления воздуха, подаваемого в топку от 8,3 до 18,7 кПа. Температура топочных газов на входе в колонну изменялась от 330°C до 960°C . При этом, при получении продукционной (92%) серной кислоты устанавливался следующий режим рабочей колонны:

1. Температура газа после первой ступени колонны $225 \div 235^{\circ}\text{C}$.
2. Температура газа после четвертой ступени колонны $140 \div 160^{\circ}\text{C}$.

3. Температура газа вверху колонны $120 \div 140^\circ\text{C}$.
4. Температура отходящих газов в трубе выброса газов после охлаждения в эжекторе $40 \div 70^\circ\text{C}$.
5. Гидравлическое сопротивление топки нагрева газов и вихревой колонны в зависимости от производительности установки изменялось от 10,0 до 14,0 кПа.

На рис. 4.3, 4.4. представлены графики зависимости содержания кислых газов в газовом выбросе от температуры топочных газов, подаваемых в колонну, при давлении воздуха перед топкой 10,0 и 18,0 кПа. Средняя концентрация кислых газов составила 0,196 и 0,226 г/м³ соответственно.

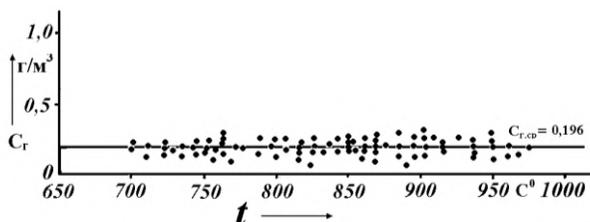


Рис.4.3. Зависимость содержания кислых газов в газовом выбросе от температуры топочных газов, подаваемых в колонну, при напоре воздуха перед топкой $H=12$ кПа.

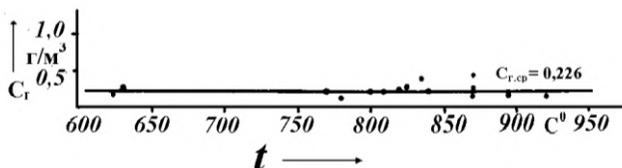


Рис.4.4. Зависимость содержания кислых газов в газовом выбросе от температуры топочных газов, подаваемых в колонну, при напоре воздуха перед топкой $H=18$ кПа.

При увеличении напора воздуха, подаваемого в колонну, наблюдается небольшое увеличение газового выброса. Рост концентрации кислых газов (при $H = 16,0 \div 18,0$ кПа) объясняется увеличением брызгоуноса из пятой рабочей ступени. Из графиков рис. 4.3, 4.4 видно, что температура топочных газов не влияет на величину газового выброса. С повышением температуры топочных газов, подаваемых в колонну, увеличения концентрации кислотных компонентов в газовом выбросе не происходит. Одновременное увеличение температуры топочных газов и расхода слабой серной кислоты в колонну, не приводит к повышению газового выброса.

Повышение газового выброса происходит лишь при нарушении технологического режима работы колонны за счет изменения нормального соотношения температуры топочных газов и расхода подаваемой кислоты. При этом концентрация продукционной серной кислоты повышается до 94% масс. и более, что приводит к увеличению содержания паров серной кислоты в газовой фазе и возникновению условий туманообразования.

На рис. 4.5 представлен график изменения пересыщения паров серной кислоты выше критических значений ($S/S_{кр}$) на ступенях концентратора.

Как видно рис. 4.5, пересыщение паров серной кислоты во второй ступени барботажного концентратора превышает критическое значение в 16 раз, что приводит к образованию тумана серной кислоты на этой ступени. В вихревой колонне пересыщение паров серной кислоты на ступенях ниже величины критических значений, т.е. $S/S_{кр} < 1$. Поэтому вихревая колонна работает в режиме без образования тумана. С целью дальнейшего снижения величины газового выброса в абсорбционную ступень колонны подавалась техническая вода с температурой 50-70°C и расходом от 1,0 до 2,5 л/мин. Расход воды устанавливался по ротаметру РС-5 (15) и регулировался вентилем 16. На абсорбционной ступени происходил улов водой брызг и капель кислоты,

уносимых из пятой рабочей ступени, и абсорбция остатков кислых составляющих. Температура газа вверху колонны при подаче воды снижается с 130-150°C до 80-120°C. При увеличении расхода воды более 1,4 л/мин температура газа вверху колонны снижается ниже 80°C. Это приводит к увеличению количества сконденсировавшихся паров воды из газовой фазы и соответственно к увеличению расхода кислых стоков.

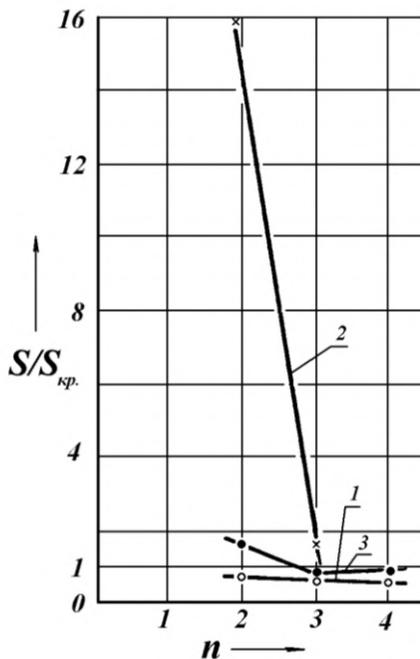


Рис.4.5. Величина пересыщения паров серной кислоты выше критического значения ($S/S_{кр.}$) на ступенях концентратора: 1 - вихревая колонна (с брызгоуносом между ступенями); 2 – действующий барботажный концентратор «Хемико»; 3 - вихревая колонна (без брызгоуноса)

Проведенный анализ концентрации серной кислоты по рабочим ступеням колонны показал, что укрепление кислоты на четвертой ступени происходит на 5-10%, на третьей, второй и первой ступенях на 3-4%. Концентрация серной кислоты на рабочих ступенях находится в пределах 80-92% при получении продукционной 92% серной кислоты. Распределение концентрации серной кислоты по ступеням представлено в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Распределение концентрации серной кислоты в жидкости по ступеням вихревой колонны

№№ п/п	Напор воздухо- дувки, кПа	Темпера- тура газов на входе в первую ступень, °С	Концентрация кислоты по ходу её движения по ступеням, %масс.				
			5	4	3	2	1
1	11,0	620	77,43	82,30	87,17	90,44	92,25
2	15,0	940	76,90	81,50	86,20	91,26	93,94
3	13,5	830	77,30	81,96	87,03	90,82	92,56
4	12,5	850	78,20	82,60	87,33	90,65	92,78

За счет предусмотренного уноса брызг горячей жидкости со ступени на ступень концентрация серной кислоты на ступенях увеличивается, что обеспечивает увеличение равновесной упругости паров серной кислоты на ступенях и ликвидации процесса туманообразования.

Из рис. 4.6, 4.7 видно, что при подаче воды на абсорбционные ступени концентрация кислых газов снижается до $0,1 \div 0,18 \text{ г/м}^3$.

Это происходит благодаря абсорбции газов. Концентрация серной кислоты вытекающей из брызгоуловительной ступени, составляет в среднем 16% масс, а расход ее находится в пределах $0,5 \div 0,7 \text{ л/мин}$

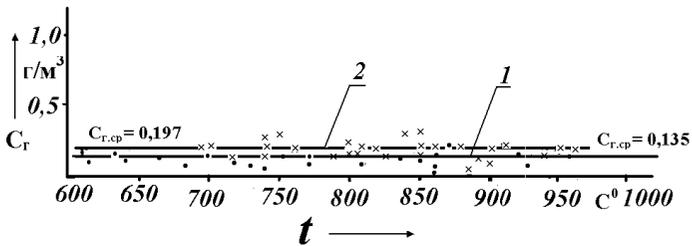


Рис.4.6. Зависимость содержания кислых газов в газовом выбросе после вихревой ферросилидовой колонны от температуры газов, подаваемых в колонну: 1 - при подаче воды на абсорбционную ступень; 2 - без подачи воды на абсорбционную ступень

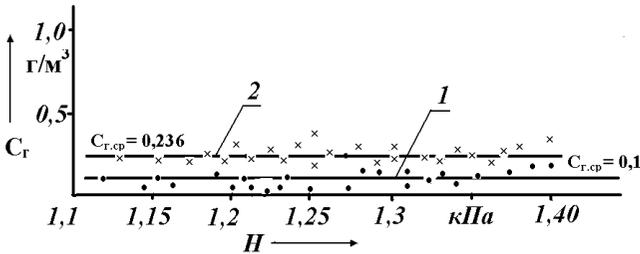


Рис.4.7. Зависимость содержания кислых газов в газовом выбросе от напора воздуха перед топкой при температуре топочных газов: 1 - при подаче воды на абсорбционную ступень; 2 - без подачи воды на абсорбционную ступень

В ходе испытаний определялась производительность колонны по продукционной (92%) серной кислоте. Производительность колонны находилась в пределах $87 \div 141$ т/сутки. Расход воздуха в трубе выброса газов при этом составлял: $(17-20) \cdot 10^3$ м³/час. По результатам испытаний рассчитаны значения удельного газового выброса. Удельный газовый выброс (Π) определялся по формуле

$$\Pi = \frac{C_r \cdot G}{Q} \quad (5.1)$$

где C_r - сумма кислых газов в газовом выбросе, г/м³; G - расход газа в трубе выброса газов, м³/час; Q - производительность колонны по продукционной 92% серной кислоте, т/час.

График зависимости гидравлического сопротивления колонны (ΔP_k) от производительности по продукционной (92%) серной кислоте (Q) при температуре топочных газов 800-950°C, представлен на рис. 4.8.

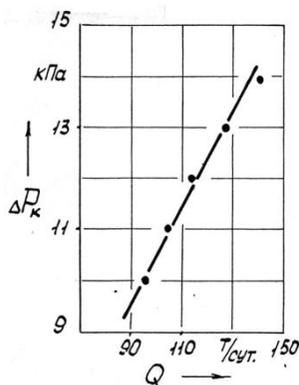


Рис.4.8. Зависимость гидравлического сопротивления вихревой колонны концентрирования серной кислоты от производительности по продукционной (92%) серной кислоте

При производительности колонны 100-140 т/сутки гидравлическое сопротивление колонны находится в пределах 10-14 кПа. Максимальная производительность колонны составила 140 т/сутки. Этой производительности соответствует следующий технологический режим работы колонны:

1. Расход воздуха при 20° - 9050 м³/час.
2. Гидравлическое сопротивление - 13 кПа.

3. Температура топочных газов 900-950°C.
4. Расход природного газа - 82,64 м³/час.
5. Температура газа после первой ступени 220-230°C.
6. Температура газа после пятой ступени 150-160°C.
7. Температура газа в верхней части колонны 110-130°C.
8. Температура газа в трубе выброса газов 40-50°C.
9. Концентрация слабой серной кислоты, подаваемой в колонну 70% масс.
10. Расход слабой (70%) серной кислоты на входе в колонну 200 т/сутки.
11. Температура слабой серной кислоты 150-170°C.
12. Расход воды на абсорбционную ступень 0,09 м³/час.
13. Расход газа вверх колонны 12500 м³/час.
14. Влажосодержание отходящих газов 100 г/м³.
15. Содержание кислых газов в отходящих газах 0,1- 0,2 г/м³.
16. Удельный газовый выброс 0,3 - 0,5 кг/т.

На рис. 4.9 представлен график зависимости содержания суммы кислых газов в газовом выбросе от производительности колонны без подачи воды на ступень абсорбции, а на рис. 4.10 - такая же зависимость при подаче воды на ступень абсорбции.

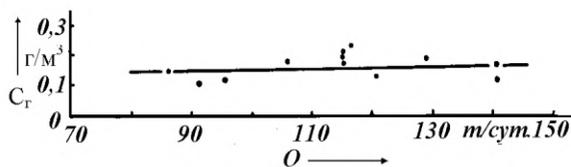


Рис.4.9. Зависимость содержания суммы кислых газов в газовом выбросе от производительности колонны без подачи воды на ступень абсорбции

На графике 4.9 наблюдается незначительный рост C_t при увеличении Q . Это связано с увеличением микрокапельного уноса

кислоты при повышении производительности. При увеличении расхода газа в колонне, в вихревой ступени происходит дробление кислоты на мелкие капли, которые не полностью оседают в поле центробежных сил и способствуют увеличению газового выброса при повышении производительности колонны.

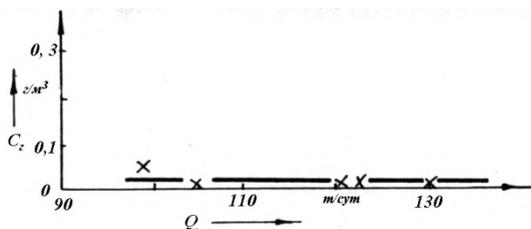


Рис.4.10. Зависимость содержания суммы кислых газов в газовом выбросе (C_r) от производительности колонны (Q) при подаче воды на ступень абсорбции

Однако, в целом, удельный газовый выброс в зависимости от производительности колонны не возрастает и составляет в среднем 0,6 кг/т.

При подаче воды на ступень абсорбции наблюдается снижение удельного газового выброса. Как видно из графика, представленного на рис. 4.11, удельный выброс при этом составляет 0,1- 0,4 кг/т.

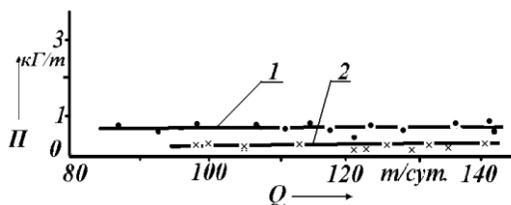


Рис.4.11. Зависимость удельного валового выброса от производительности колонны: 1 - без подачи воды на абсорбционную ступень; 2 - с подачей воды на абсорбционную ступень

На рис. 4.12 представлен график изменения технологических параметров: расхода слабой серной кислоты (L), давления воздуха перед топкой (H), температуры топочных газов после топки (t_2), температуры газов после первой ступени вихревой колонны (t_1) от времени пуска вихревой колонны на нормальный технологический режим работы.

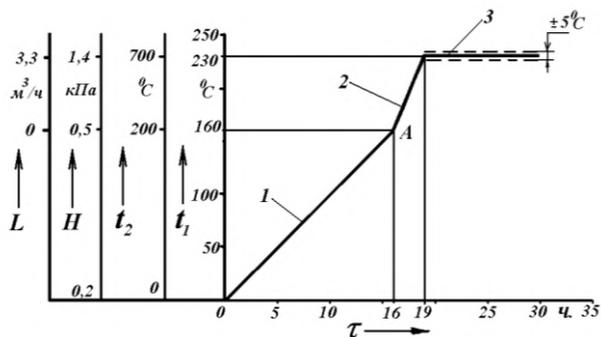


Рис.4. 12. Изменение основных технологических параметров работы вихревой колонны во время пуска колонны:

L - расход слабой серной кислоты; H – давление воздуха перед топкой;
 t_2 - температура топочных газов после топки; t_1 - температура газов после первой ступени вихревой колонны

Линия 1 на графике соответствует времени прогрева вихревой колонны. Прогрев осуществляется постепенным повышением температуры на первой ступени колонны в течение 16 часов. Точка «А» соответствует началу подачи слабой серной кислоты в колонну. Линия 2 соответствует увеличению нагрузки вихревой колонны по слабой серной кислоте и выведению на нормальный технологический режим работы. Время выведения вихревой колонны на нормальный технологический режим работы составляет 3 часа. Линия 3 соответствует нормальному технологическому режиму работы вихревой колонны.

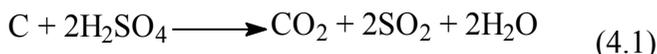
Показатели нормального технологического режима колонны представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

**Технологический режим работы вихревой колонны
концентрирования серной кислоты при производительности
80 т/сут по получаемой 92% серной кислоте**

№№ п/п	Наименование показателей	Норма
1	Расход воздуха, поступающего в топку: при 20 ⁰ С (по мат. балансу)	6400 м ³ /час
2	Давление воздуха на воздуховоде, кПа	10 - 13
4	Температура топочных газов на входе в колонну, ⁰ С	850
5	Давление природного газа перед топкой, МПа	0,020 – 0,047
6	Концентрация слабой серной кислоты на входе в колонну, %, в пределах	67 - 70
7	Температура слабой серной кислоты на входе в колонну, ⁰ С	140 - 170
8	Концентрация продукционной серной кислоты, %, не менее	92
9	Температура крепкой серной кислоты после холодильника, ⁰ С, не более	80
10	Температура газов в колонне, ⁰ С: после 1-ой ступени после 5-ой ступени на крышке колонны	210 – 230 150 – 170 110 - 130
11	Давление воды на входе во фторопластовые теплообменные элементы холодильника, МПа (кгс/см ²), в пределах	0,1 – 0,2 (1 – 2)
12	Температура газа в трубе выброса газов, ⁰ С, не более	70
13	Содержание кислых газов в трубе выброса газов, г/ м ³	0,1 - 0,2

Проведенный отдельный газовый анализ состава газов показывает, что основную долю газового выброса составляет диоксид серы и оксиды азота. Содержание диоксида серы составляет в среднем $0,156 \text{ г/м}^3$, что намного меньше по сравнению с содержанием его в газовом выбросе после барботажного концентратора, где оно составляет 2 г/м^3 [4]. Образование диоксида серы связано, как уже отмечалось в третьей главе, с неполнотой сгорания топлива и протеканием побочной реакции:



Сернистый газ является труднорастворимым газом. Абсорбция SO_2 горячей водой не эффективна. Для очистки отходящих газов от SO_2 широкое применение находят аммиачные методы, основанные на связывании SO_2 водными растворами аммиака или соединений аммония, являющимися щелочными реагентами [176]. При абсорбции аммиачной водой образуются соли в виде сульфита и бисульфита аммония, которые могут быть использованы для глубокой денитрации остатков азотной кислоты и оксидов азота в слабой (70%) серной кислоте, поступающей в колонну концентрирования серной кислоты.

При соблюдении нормального технологического режима работы колонны денитрации отработанных кислот содержание азотной кислоты в слабой (70%) серной кислоте, вытекающей из колонны денитрации, составляет $0,03\%$ масс и менее. Однако из-за нарушений технологического режима работы колонны денитрации (снижение давления пара, разбалансированность расходов поступающих кислот и пара) происходит увеличение содержания азотной кислоты в слабой серной кислоте. Остатки азотной кислоты, разлагаясь при высокой температуре до оксидов азота, приводят к увеличению газового выброса в процессе концентрирования серной кислоты.

При разборке вихревой колонны на части проводился осмотр

царг, элементов вихревой контактной ступени и футеровки днища на термическую и коррозионную стойкость. Осмотр показал, что многократные пуски колонны не привели к растрескиванию элементов вихревой ступени и футеровки днища.

В барботажных концентраторах «Хемико» в процессе эксплуатации выпадает большое количество осадка в виде шлама. Шлам образуется в основном вследствие износа футеровки концентратора. Процесс освобождения концентратора от шлама является весьма трудоемким. Очистка аппарата «Хемико» от шлама проводится один раз в квартал. Шлам образуется в аппарате «Хемико» из-за разрушения футеровки.

Промышленные испытания вихревой колонны показали, что шлама в колонне образуется в несколько раз меньше. Шлам оседает на царге выхода продукционной кислоты. Для очистки этой царги над ней установлена очистная дополнительная царга с тремя патрубками. Очистка от шлама осуществляется во время плановых остановов вихревой колонны.

Содержание кислых газов после брызгоуловителя при производительности вихревой колонны 80 т/сут. составляет $0,1 \div 0,2$ г/м³, что ниже, чем в отходящих газах процесса концентрирования серной кислоты в барботажных концентраторах после очистки газов в электрофильтрах. Увеличение производительности вихревой колонны более 80 т/сут приводит к возрастанию микрокапельного брызгоуноса из вихревой колонны. При этом необходимо более тонкая газоочистка с применением брызгоуловителя с волокнистыми фильтрующими материалами.

На рис. 4.13 представлен алгоритм расчета вихревой колонны концентрирования серной кислоты.

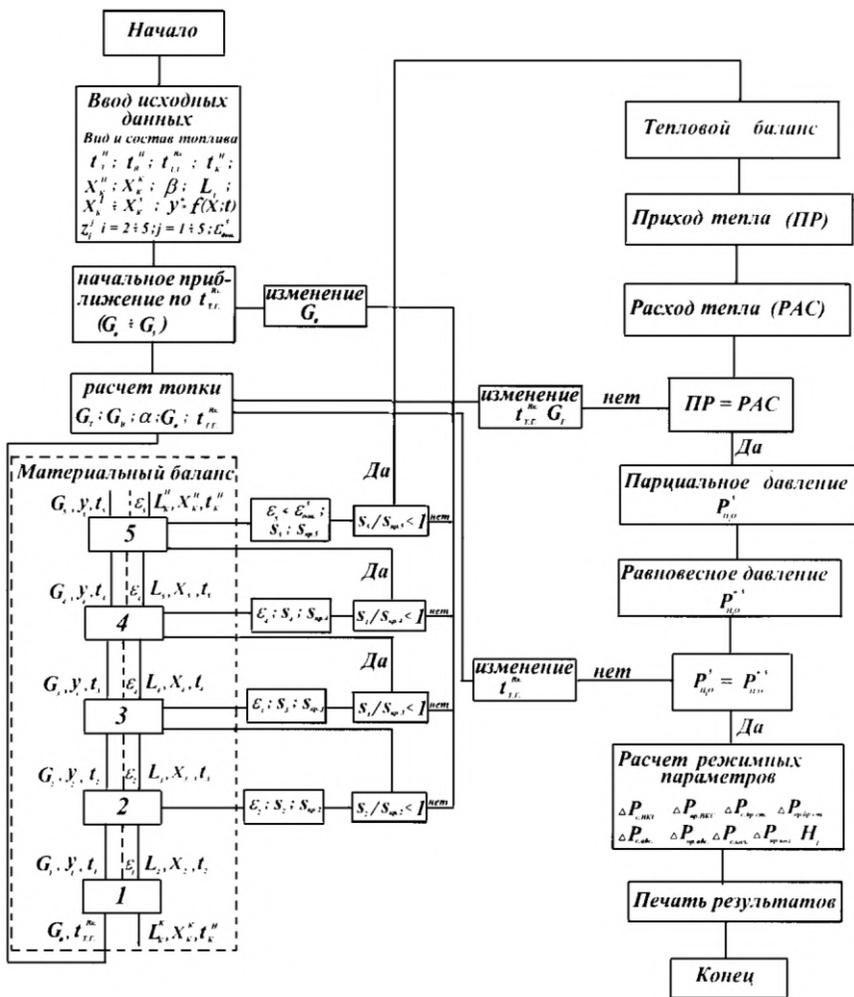


Рис.4.13. Алгоритм расчета вихревой ферросилидовой колонны концентрирования серной кислоты, работающей в режиме предотвращения образования тумана

Разработан директивный технологический процесс концентрирования отработанной серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне [177]. На рис. 4.14 представлена фотография промышленного брызгоуловителя совмещенного с трубой выброса газов.



Рис.4.14. Фотография брызгоуловителя, совмещенного с трубой выброса газов

На рис. 4.15 – 4.17 представлены фотографии промышленной вихревой ферросилидовой колонны концентрирования серной кислоты.



Рис.4.15. Фотография вихревой ферросилидовой колонны в области верхней части колонны



Рис.4.16. Фотография вихревой ферросилидовой колонны в средней части аппарата в области входа газов в колонну



Рис.4.17. Фотография днища вихревой ферросилидовой колонны со стороны входа газа

Разработанная малоотходная технология концентрирования отработанной серной кислоты впервые внедрена в производство на следующих предприятиях: ФКП «Казанский государственный пороховой завод», Стерлитамакский ФКП «Авангард», ФКП «Котовский завод пластмасс», Рубежанский химический завод «Заря», ФКП «Пермский пороховой завод» и ФКП «Дзержинский завод им. Я.М.Свердлова»

На рис. 4.18 представлена зависимость эффективности улова брызг серной кислоты в зависимости от расхода газа в промышленном брызгоуловителе. Как видно из графика, при расходе газа $9000 \text{ м}^3/\text{час}$ эффективность улова брызг серной кислоты составляет 88%. Концентрация кислых газов после брызгоуловителя при производительности вихревой колонны 80 т/сут находится в пределах $0.1 - 0,2 \text{ г/м}^3$, что значительно ниже, чем в отходящих газах процесса концентрирования серной кислоты в барботажных концентраторах даже после очистки газов в электрофильтрах. Увеличение производительности вихревой колонны более 80 т/сут приводит к возрастанию микрокапельного

брызгоуноса из вихревой колонны. При этом необходима более тонкая газоочистка с применением брызгоуловителя с волокнистыми фильтрующими материалами.

Принцип действия волокнистых туманоуловителей основан на захвате капель жидкости волокнами при прохождении газового потока через волокнистый фильтр. Уловленная на фильтре жидкость непрерывно выводится из брызгоуловителя [178 -186]. На фильтрующей поверхности происходит коалесценция уловленных капель жидкости и образование на них пленки жидкости, которая стекает в виде струек и крупных капель в зону отвода жидкости. Фильтры работают с постоянным гидравлическим сопротивлением в режиме самоочищения. Брызгоуловители с волокнистыми фильтрами просты по конструкции и обладают высокой эффективностью и надежностью очистки отходящих газов.

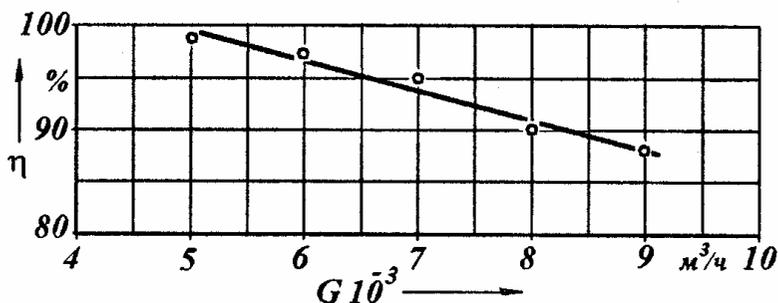


Рис.4.18. Зависимость эффективности сепарации брызг и капель серной кислоты из газового потока в брызгоуловителе от расхода отходящих газов

В качестве фильтрующих материалов для улавливания туманов азотной кислоты наибольшее применение нашли иглопробивные полипропиленовые волокнистые фильтры. Более устойчивыми в серной кислоте при высокой температуре являются

фторопластовые, углеграфитовые и стекловолокнистые фильтры. Известны также углеграфитовые фильтры, обладающие одновременно адсорбционными свойствами.

Разработаны и используются в промышленности брызгоуловители с фильтрующими элементами разной конструкции: рукавного типа с одноступенчатой и двухступенчатой фильтрацией. Каждая конструкция брызгоуловителя разрабатывается конкретно для определенного технологического процесса.

В технологии концентрирования серной кислоты в вихревой колонне для очистки отходящих газов от микрокапельного уноса серной кислоты нами исследовано применение полипропиленовых и стекловолокнистых фильтров. Схемы технологических процессов концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне с очисткой отходящих газов с помощью рукавных фильтрующих элементов представлены на рис. 4.19 и 4.20. Схемы отличаются местом расположения брызготуманолоушки.

На рис. 4.19 брызготуманолоуловитель расположен рядом с колонной и соединяется с крышкой колонны через газовый смеситель и газоход. На рис. 4.20 представлена схема технологического процесса, в которой брызгоуловитель с фильтрующими элементами установлен над колонной.

Температура отходящих газов после колонны составляет $110-120^{\circ}\text{C}$. Брызгоуловитель изготовлен из стали 06Х23Н28МЗДЗТ (ЭИ-943). Эта сталь является коррозионно-устойчивой в серной кислоте любой концентрации до температуры 80°C . Охлаждение отходящих газов после вихревой колонны с $110-120^{\circ}\text{C}$ до $70-80^{\circ}\text{C}$ осуществляется в газовом смесителе за счёт смешения с воздухом, подаваемым вентилятором. В схеме, представленной на рис. 4.19, газовый смеситель 9 представляет собой тройник, имеющий сопло для подачи холодного воздуха.

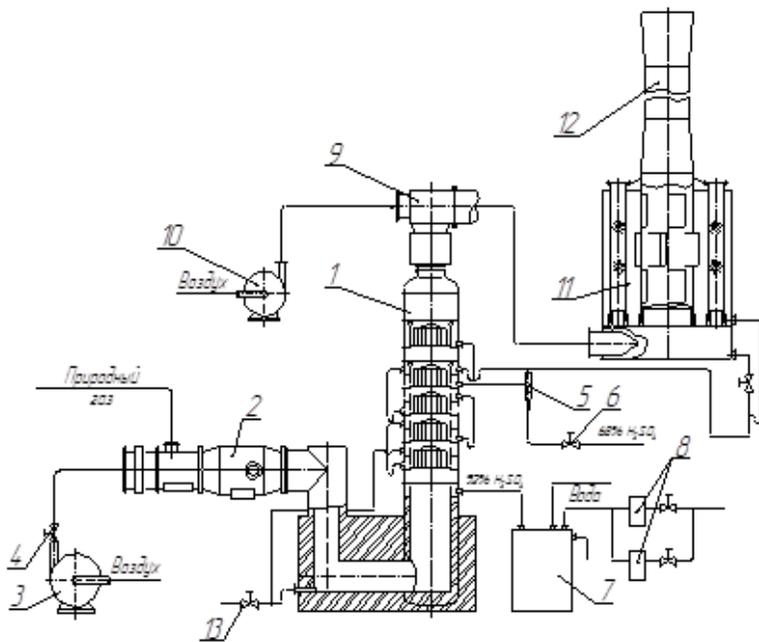


Рис.4.19. Схема технологического процесса концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилицидовой колонне с брызготуmanoуловителем установленным отдельно: 1 – вихревая ферросилицидовая колонна; 2 – смесительный воздушнонагреватель; 3 – воздуходувка; 4 – задвижка; 5 – дозатор щелевой; 6,13 – краны; 7 – холодильник; 8 – фильтр водяной; 9 – газовый смеситель; 10 – вентилятор; 11 – брызгоуловитель с рукавными волокнистыми фильтрующими элементами; 12 – труба выброса газов

Воздух нагнетается вентилятором 10 в газовый смеситель, проходит через сопло и эжектирует отходящие газы из крышки вихревой колонны. При этом происходит охлаждение отходящих газов за счет смешения с холодным воздухом. Далее охлажденные отходящие газы направляются по газоходу в нижнюю часть брызгоуловителя с рукавными фильтрами. В схеме, представленной на рис. 4.20 воздух подается вентилятором 9 по тангенциальному газоходу в газовый смеситель 8.

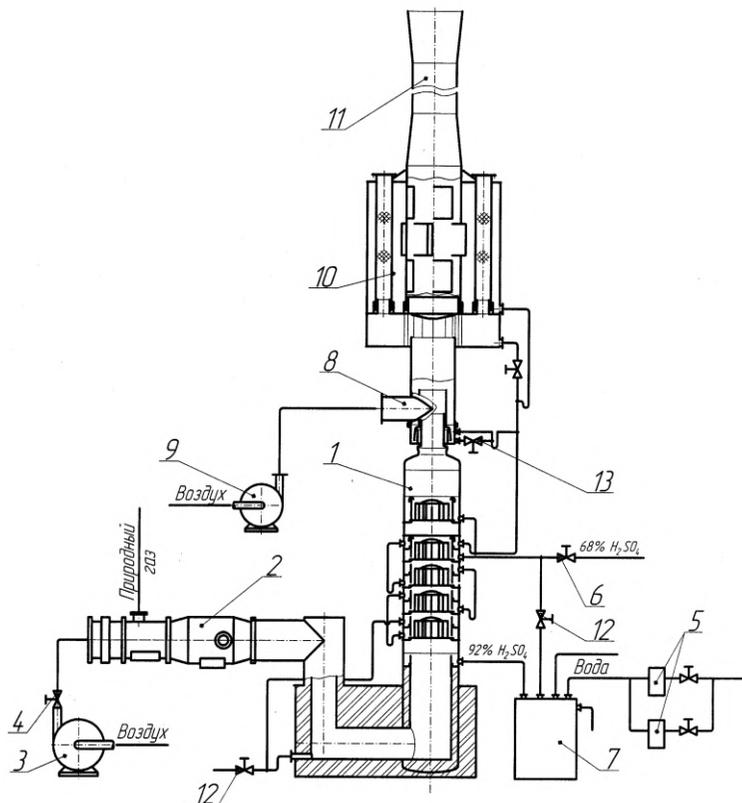


Рис.4.20. Схема второго варианта технологического процесса концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилицидовой колонне с очисткой отходящих газов рукавными фильтрами: 1 – вихревая ферросилицидовая колонна; 2 – топка; 3 – воздуходувка; 4 – задвижка; 5 – фильтр водяной; 6,12 – краны; 7 – холодильник; 8 – газовый смеситель; 9 – вентилятор; 10 – брызгоуловитель с рукавными волокнистыми фильтрующими элементами; 11 – труба выброса газов

Газовый смеситель соединен с крышкой колонны через фторопластовый компенсатор. В газовом смесителе воздушный поток закручивается. Это способствует наиболее эффективному

охлаждению газового потока, выходящего по центральной фторопластовой трубе из вихревой колонны. Образующийся в газовом смесителе конденсат по линии перетока кислоты 13 самотеком стекает в колонну. После смесителя охлаждённые газы поступают в брызгоуловитель 10, где происходит окончательный улов мелкодисперсных капель серной кислоты. В брызготуманоуловителе осуществляется двухступенчатая очистка отходящих газов. На первой ступени вращающийся газовый поток поступает внутрь завихрителя, расположенного в нижней части брызгоуловителя, и проходя через щели, образованные лопатками завихрителя приобретает дополнительную крутку. Скорость газового потока в щелях завихрителя составляет $5 \div 7$ м/с. При прохождении завихрителя происходит осаждение крупных капель кислоты за счет удара капель жидкости о лопатки завихрителя. В пространстве между завихрителем и корпусом брызгоуловителя за счет центробежных сил происходит дополнительное осаждение крупных капель серной кислоты. Образующийся в нижней части брызгоуловителя конденсат стекает по линии перетока кислоты в вихревую колонну. Далее отходящие газы через отверстия на тарелке брызгоуловителя поступают во внутреннее пространство рукавных фильтрующих элементов и проходят через два слоя волокнистого полипропиленового иглопробивного материала. При этом происходит процесс фильтрации газа и полная ликвидация брызгоуноса серной кислоты. Скорость фильтрации составляет $0,15 \div 0,25$ м/с. Очищенный газовый поток выбрасывается в атмосферу через центральную трубу.

Сравнение малоотходной технологии концентрирования отработанной серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне с известными технологиями, действующими в отрасли, представлено в таблице 4.3 [187 -189].

Таблица 4.3

Сравнение малоотходной вихревой технологии концентрирования серной кислоты с действующими технологиями в отрасли

№№ п/п	Наименование технологии	Концентрация кислотных газов, г/м ³		Удельные валовые безвозвратные потери кислоты кг/т	Удельная материалоемкость аппаратов, т/т	Ресурс надежной работы концентратора
		после концентратора	после газоочистки			
1	Технология концентрирования в барботажных аппаратах "Хемико" с газоочисткой в электрофильтрах (принят за базу сравнения)	30	0,3 – 0,5	1,2	5	0,5
2	Технология концентрирования в распылительных аппаратах "труба Вентури" с газоочисткой в электрофильтрах	40	0,3 – 0,5	1,8	3	0,5
3	"Двухступенчатая" технология ДНИХТИ газоочисткой в электрофильтрах	4	0,3 – 0,5	0,8	6	1,0
4	Малоотходная технология концентрирования в вихревой ферросилицидовой колонне с газоочисткой в брызгоуловителе.	0,3 – 0,6	0,1 – 0,2	0,4	0,2	3

4.3. Устройство и принцип работы брызгоуловителя

На рис. 4.21 представлена схема брызгоуловителя, который установлен над вихревой ферросилидовой колонной. Брызгоуловитель 2 совмещен в нижней части с эжектором 1, а в верхней части с трубой выброса газов 3. [187].

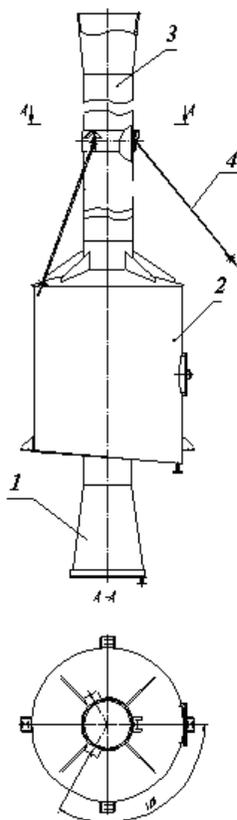


Рис.4.21. Схема совмещения брызгоуловителя с эжектором и трубой выброса газов:
1 – эжектор; 2 – брызгоуловитель; 3 – труба выброса газов; 4 – стяжки

Схема брызгоуловителя представлена на рис. 4.22.

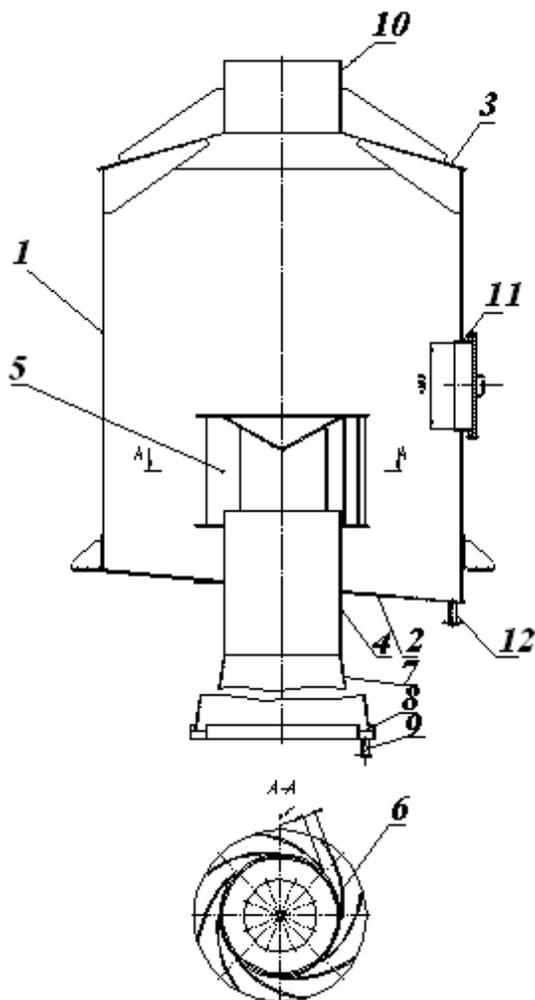


Рис.4.22 Брызгоуловитель: 1 – корпус; 2 – днище; 3 – крышка;
4 – патрубок; 5 – завихритель; 6 – лопасти завихрителя; 7 – конфузор;
8 – лоток; 9 – штуцер; 10 – патрубок; 11 – люк – лаз; 12 - патрубок

Брызгоуловитель состоит из корпуса 1 диаметром 2000 мм. и высотой 3000 мм, днища 2, конической крышки 3. Днище имеет центральное отверстие, в котором установлен патрубок 4. На верхнем срезе патрубка расположен завихритель 5 с глухим верхним основанием. Завихритель имеет восемь тангенциально расположенных пластин 6. К нижнему срезу патрубка приварен конфузор 7. Конфузор выполнен конической формы и имеет в нижней части лоток 8 со штуцером 9 для отвода жидкости.

Крышка брызгоуловителя имеет центральное отверстие, в котором установлен патрубок 10. На патрубке устанавливается труба выброса газов 2 (рис. 4.21.). Для ремонта и технического обслуживания брызгоуловителя на боковой поверхности корпуса предусмотрен люк-лаз 11. Слив уловленной в брызгоуловителе жидкости осуществляется через штуцер 12, установленный в днище брызгоуловителя.

Брызгоуловитель работает следующим образом. Отходящие газы, содержащие капли и брызги кислоты поступают снизу из вихревой колонны. Газы при температуре 110 – 130⁰С поступают через сопло. Благодаря эжектированию воздуха происходит охлаждение газов до температуры 50 – 70⁰С. Из конфузора газозвдушная смесь поступает во внутренне пространство завихрителя и проходит между тангенциальными лопатками завихрителя. При этом часть крупных капель и брызг кислоты оседает на поверхности лопаток. Газовый поток при выходе из щелей приобретает вращательное движение. В пространстве между завихрителем и корпусом аппарата за счет центробежных сил происходит основная сепарация фаз. Вращающийся газовый поток поступает в верхнюю часть брызгоуловителя, в которой сепарация фаз завершается. Газовый поток из брызгоуловителя через трубу выбрасывается в атмосферу. Суммарная концентрация кислотных газов в трубе выброса в атмосферу составляет 0,1 – 0,2 г/м³.

В таблице 4.4. представлена техническая характеристика брызгоуловителя.

Таблица 4.4

Техническая характеристика брызгоуловителя

№№ п/п	Наименование параметров	Значение
1	Расход газов, поступающих в брызгоуловитель, м ³ /ч	8000 - 12000
2	Содержание брызг серной кислоты в газах, г/м ³ : на входе в брызгоуловитель на выходе из брызгоуловителя	0,2 – 0,4 0,05 – 0,1
3	Температура газов на входе в брызгоуловитель, °С	40 - 60
4	Температура газов в трубе выброса газов, °С	40 – 50
5	Скорость газа в брызгоуловителе, м/с	0,85 – 1,0
6	Скорость газа в щелях завихрителя, м/с	5,3 – 6,4
7	Скорость газа в трубе выброса газов, м/с	8,3 – 10,0
8	Гидравлическое сопротивление, кПа	0,5
9	Диаметр брызгоуловителя, м	2,0
10	Высота брызгоуловителя с конфузуром, м	4,0
11	Диаметр трубы выброса газов, м	0,8
12	Высота брызгоуловителя с трубой выброса газов, м	18,0
13	Материал брызгоуловителя и трубы выброса газов	Сталь 06ХН28МДТ ГОСТ 7350-77
14	Срок службы, лет	25

4.4. Устройство и принцип работы брызгоуловителей с рукавными фильтрующими элементами

Брызгоуловитель с рукавными фильтрующими элементами предназначен для улова микрокапельного брызгоуноса серной кислоты из вихревой колонны. Схема аппарата представлена на рис. 4.23 [188, 189].

Брызгоуловитель состоит из цилиндрического корпуса 1 диаметром 2500 мм. и высотой 3500 мм, днища 2 и крышки 3. Брызгоуловитель разделен перегородкой 4 на нижнюю 5 и верхнюю 6 части. Перегородка имеет 12 отверстий для входа газов в фильтрующие элементы. В нижней части брызгоуловителя расположен завихритель газового потока 7 и патрубок входа газов 8 установленный по оси брызгоуловителя. Завихритель газового потока имеет восемь лопаток 9. В верхней части брызгоуловителя установлена центральная труба 10 с конусом 11. Центральная труба имеет расположенные по высоте тангенциальные щели 12 для входа газа (рис.4.24 сечения по А-А; Б-Б).

Основными элементами брызготуманоуловителя являются фильтрующие элементы рукавного типа 13. Количество фильтров 12 шт. Каждый фильтрующий элемент состоит из стального каркаса, на который намотано между двумя слоями полипропиленовой сетки два слоя волокнистого иглопробивного полипропиленового фильтрующего материала. Фильтры установлены в брызготуманоуловителе вертикально.

Нижняя часть фильтров расположена в гидрозатворах, установленных на тарелке 4. Гидрозатворы состоят из двух коаксиальных цилиндрических обечайек 14 и 15. Фильтрующий элемент устанавливается между этими обечайками.

Верхняя часть фильтров фиксируется в патрубках 16, расположенных на крышке брызготуманоуловителя. Патрубки закрыты крышками 17. Для монтажа фильтрующих элементов в их

верхней части приварены ушки 18.

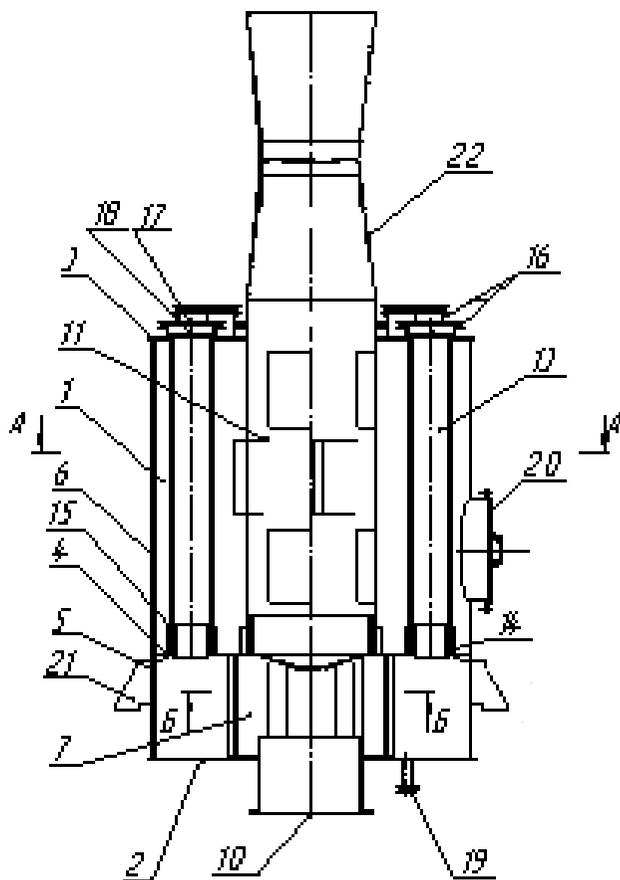


Рис.4.23. Брызготуаноуловитель с фильтрующими элементами и осевым входом газового потока: 1 – корпус; 2 – днище; 3 – крышка; 4 – перегородка; 5 – нижняя часть; 6 – верхняя часть; 7 – завихритель; 8 – патрубок входа газов; 9 – лопатки завихрителя; 10 – центральная труба; 11 – конус; 12 – щели завихрителя; 13 – фильтрующий элемент; 14,15 – обечайки гидрозатвора; 16 – патрубок; 17 – крышка; 18 – ушко; 19 - патрубок; 20 – люк-лаз; 21 – лапа опорная; 22 – труба выброса газов

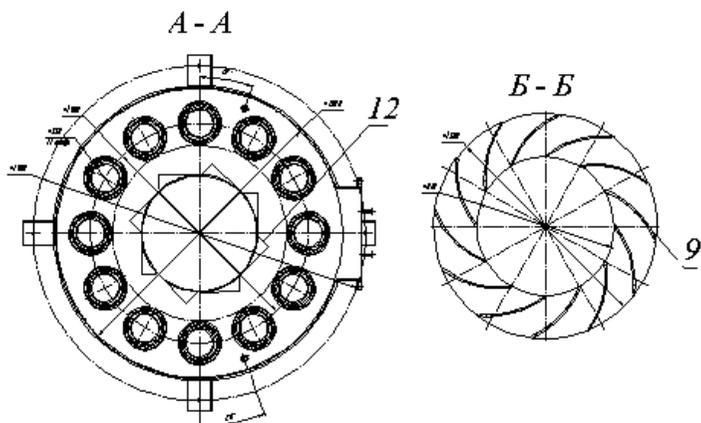


Рис.4.24. Сечения брызгоуловителя по А-А и Б-Б

Уловленный в верхней части брызготуманоуловителя конденсат перетекает самотеком, через два патрубка с гидрозатворами, установленными на тарелке, в нижнюю часть брызгоуловителя. Конденсат из нижней части брызготуманоуловителя через патрубок 19 и наружную линию перетока с гидрозатвором стекает на брызгоуловительную ступень вихревой колонны. Для осмотра и технического обслуживания фильтрующих элементов в верхней части брызготуманоуловителя установлен люк-лаз 20.

Брызготуманоуловитель работает следующим образом. Отходящие газы из вихревой колонны проходят через газовый смеситель и охлаждаются до $50 - 60^{\circ}\text{C}$ за счет смешения с холодным воздухом, подаваемым вентилятором. Далее охлажденный вращающийся газовый поток через патрубок входа газов 8 поступает во внутреннее пространство завихрителя и приобретает дополнительную крутку. При этом часть брызг и капель кислоты осаждается в завихрителе за счет удара о лопатки завихрителя. Скорость газа в щелях завихрителя составляет 5-7 м/с. При выходе из завихрителя вращающийся газовый поток поступает в пространство между завихрителем и корпусом брызгоуловителя,

где за счет центробежных и гравитационных сил происходит дополнительное осаждение крупных капель серной кислоты из газового потока. Образующийся конденсат через патрубок 19 и линию перетока кислоты стекает в вихревую колонну. Далее отходящие газы проходят через отверстия в перегородке 4 и поступают во внутреннее пространство волокнистых фильтрующих элементов.

Газ проходит через фильтрующий слой. Уловленные капли серной кислоты стекают по поверхности фильтрующего элемента вниз. Пройдя гидрозатвор, через патрубок 19 жидкость отводится из брызготуманоуловителя. Общая величина поверхности фильтрации 20 м^2 . Скорость фильтрации составляет около $0,3 \text{ м/с}$. Эффективность улова брызг и капель серной кислоты достигает 99 %.

Очищенный газ проходит через щели центральной трубы, дополнительно закручивается, сепарируется от остатков капель кислоты и через трубу выбрасывается в атмосферу. Полипропиленовый фильтрующий материал может быть заменен на стекловолоконный или фторопластовый. Наиболее дешевым является стекловолоконный фильтр.

Срок службы фильтрующих материалов находится в пределах 1 – 3 лет. В промышленных условиях необходимо один раз в полгода проверять состояние фильтров. Отслуживший срок, прокислоченный фильтровальный материал замачивается в емкости с содовым раствором, где происходит нейтрализация адсорбированной кислоты.

На рис. 4.25 представлена конструкция брызготуманоуловителя с тангенциальным входом газа. Вход газового потока осуществляется в днище по тангенциальному патрубку 8. В нижней части брызгоуловителя происходит осаждение крупных брызг и капель кислоты из газового потока. Далее газовый поток проходит через отверстия в перегородке 4 и поступает в рукавные фильтры 9. В рукавных фильтрах осаждается микрокапельный

брызгоунос. После очистки в фильтрах газовый поток через центральную трубу 7 выбрасывается в атмосферу.

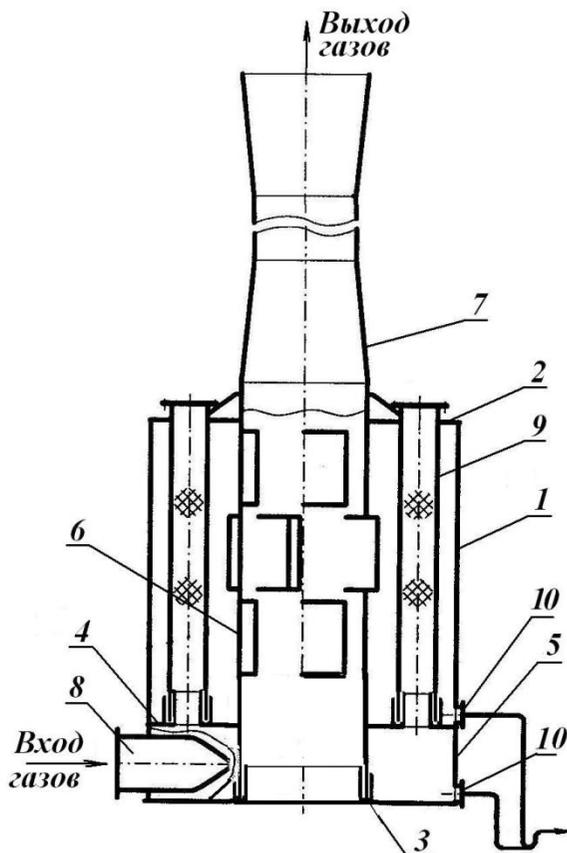


Рис.4.25.Брызготуманоуловитель с фильтрующими элементами и тангенциальным входом газового потока: 1 - корпус; 2 - крышка; 3 - днище; 4 - тарелка; 5 - нижняя часть брызгоуловителя; 6 - центральная труба; 7 – труба выброса газов; 8 - патрубок входа газа; 9 – рукавный волокнистый фильтрующий элемент; 10- патрубок слива конденсата

4.5. Устройство и принцип работы смесительного воздухонагревателя

Смесительный воздухонагреватель предназначен для нагрева воздуха перед подачей его в вихревой концентратор серной кислоты. Воздухонагреватель СВ-3,0 представляет собой новую конструкцию топки, которая состоит из следующих основных узлов: воздухонагреватель, газовое оборудование, контрольно-измерительные приборы с автоматикой, блок управления [190,191].

Общий вид смесительного воздухонагревателя представлен на рис. 4.26. Воздухонагреватель представляет собой конструкцию, состоящую из: распределителя воздуха, газовой горелки и камеры сгорания. К смесительному воздухонагревателю пристыковываются воздуховод и шлемовая труба.

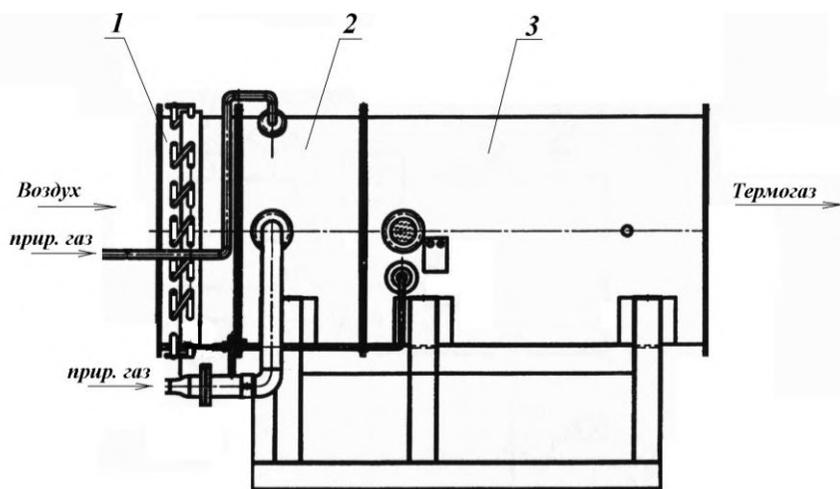


Рис.4.26. Смесительный воздухонагреватель: 1 – распределитель воздуха; 2 – газовая горелка; 3 – камера сгорания

Принципиальная схема смесительного воздухонагревателя СВ-3,0 показана на рис. 4.27. Основным элементом воздухонагревателя является газовая горелка. Принципиальная схема газовой горелки показана на рис. 4.28.

Газовая горелка устроена следующим образом. Во внешнем цилиндрическом корпусе 1 помещен внутренний цилиндрический корпус 2, через который пропускается воздух, поступающий на горение. В этом внутреннем корпусе размещены 37 смесительных трубок 3 сообщенных с камерой сгорания. Трубки предназначены для подготовки газозвушной смеси перед сжиганием в камере сгорания.

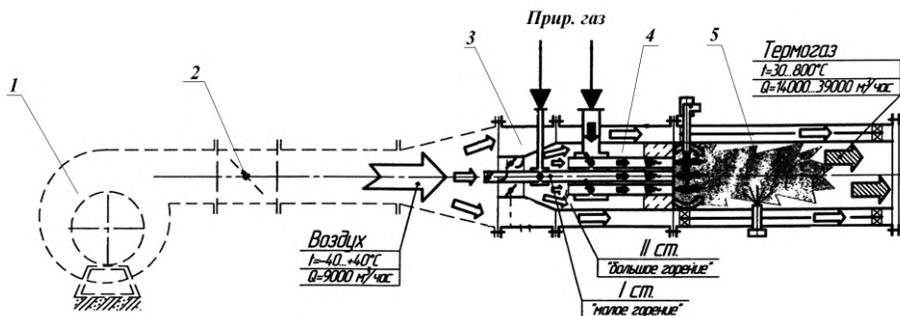


Рис.4.27. Принципиальная схема смесительного воздухонагревателя: 1 – воздуходувка; 2 – воздушная задвижка; 3 – распределитель воздуха; 4 – газовая горелка; 5 – камера сгорания

Семь центральных смесительных трубок выделены цилиндрической обечайкой в отдельный пучок трубок со своим воздухопроводом и своим газовым коллектором, которые вместе образуют «малое» горелочное устройство газовой горелки. Вокруг семи центральных смесительных трубок расположены остальные тридцать смесительных трубок, имеющие также свой воздухопровод и свой газовый коллектор, которые образуют «большое» горелочное устройство газовой горелки.

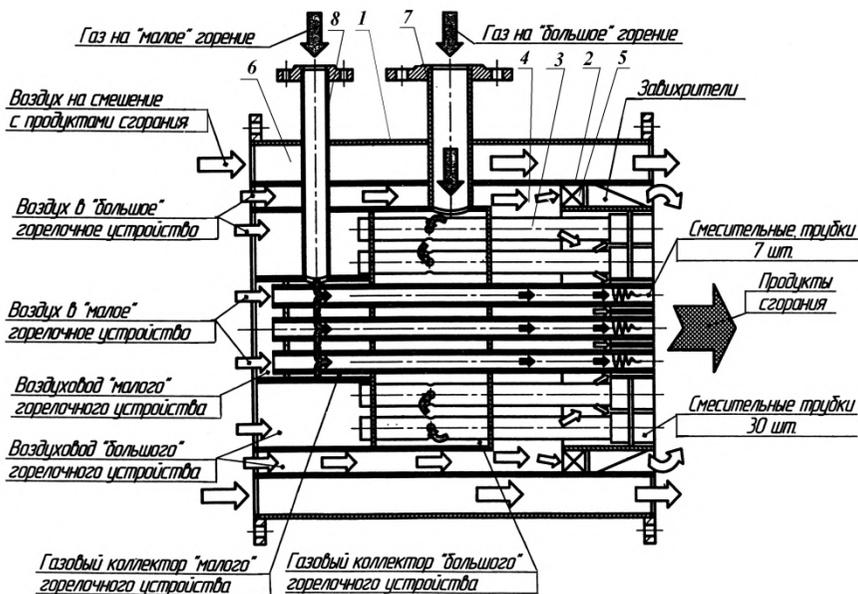


Рис.4.28. Принципиальная схема газовой горелки: 1 – внешний корпус; 2 – внутренний корпус; 3 – смесительные трубки; 4 – канал вторичного воздуха; 5 – лопатки; 6 – канал для воздуха на смешение с продуктами сгорания; 7,8 – фланцы

Такое конструктивное устройство газовой горелки позволяет работать на режимах «малого» и «большого» горения с плавной регулировкой тепловой мощности в пределах от 150 до 500 кВт и от 500 до 3000 кВт.

Между внутренним корпусом и смесительными трубками имеется периферийный канал 4 для движения вторичного воздуха на горение. В конце канала перед камерой сгорания установлены наклонные лопатки 5, предназначенные для регулирования расхода и закрутки вторичного воздуха. Внешний и внутренний цилиндрические корпуса образуют канал 6 для движения воздуха, поступающего на смешение с продуктами сгорания.

Снаружи на внешнем корпусе установлены патрубки с фланцами 7 и 8 для подвода газа. На корпусе имеются два отверстия для измерения напора воздуха непосредственно перед «малым» и «большим» горелочными устройствами. Внешний корпус на торцах имеет присоединительные фланцы.

Регулирование расхода воздуха на горение в «малом» и «большом» горелочных устройствах и в канале подачи воздуха на смешение проводится распределителем воздуха РВ. Принципиальная схема распределителя показана на рис. 4.29.

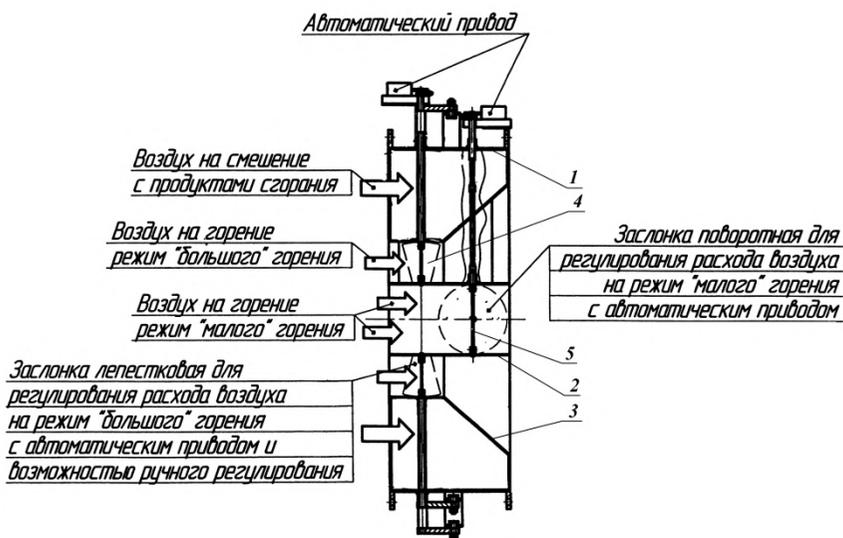


Рис.4.29. Распределитель воздуха: 1 – корпус; 2 – воздуховод на малое горение; 3 - воздуховод на большое горение; 4 – лепестковая заслонка; 5 - заслонка

Распределитель воздуха представляет собой цилиндрический корпус 1 с двумя присоединительными фланцами по торцам. Внутри корпуса размещены цилиндрический воздуховод 2 на малое горелочное устройство и воздуховод 3 в виде цилиндрической обечайки переходящей в коническую для подачи воз-

духа на большое горелочное устройство. В воздуховодах размещены заслонки. В воздуховоде подачи воздуха на «большое» горелочное устройство расположена лепестковая заслонка 4 с автоматическим регулированием. В воздуховоде подачи воздуха на «малое» горелочное устройство расположена заслонка круглого сечения 5. Регулирование этой заслонки проводится автоматически.

Камера сгорания (рис. 4.30) представляет собой конструкцию из трех металлических обечеек: жаровой трубы 1, экрана 2 для отражения инфракрасного теплового излучения от жаровой трубы и внешнего корпуса 3. На внешнем корпусе камеры сгорания расположены: патрубок с фланцем для установки запально-сигнализирующего устройства 4, смотровое окно 5 для наблюдения за факелами ЗСУ и газовой горелки, штуцер для установки фотодатчика контроля пламени газовой горелки. Внешний корпус по торцам имеет два присоединительных фланца.

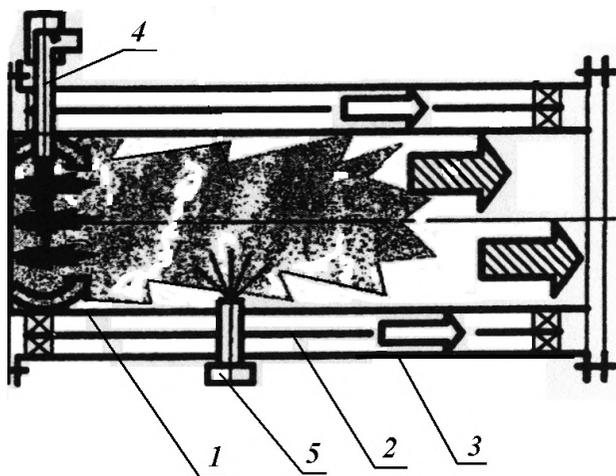


Рис.4.30. Камера сгорания: 1 – труба жаровая; 2 – экран; 3 – внешний корпус; 4 – запально-сигнализирующее устройство; 5 – смотровое окно

Газовое оборудование СВ-3,0 состоит из: системы трубопроводов, запорно-регулирующей арматуры, датчиков контроля и приборов измерения. Газ к воздухонагревателю СВ-3,0 подается через трубопровод с проходным условным диаметром 50 мм. На входе трубопровода установлен ручной кран и фильтр.

Принцип работы воздухонагревателя следующий. К воздухонагревателю СВ-3,0 подается газ и воздух. Газ подается на вход газового блока. Воздух от дутьевой воздуходувки подается на вход регулятора воздуха РВ. Электрическая энергия подается к блоку управления БУ. В распределителе воздуха РВ воздух разделяется на три потока. Два потока воздуха поступают в горелку на «малое» и «большое» горелочные устройства. Третий поток воздуха поступает на обдув жаровой трубы и далее на смешение с продуктами сгорания.

Первоначально запускается «малое» горелочное устройство. Воздух, поступающий в «малое» горелочное устройство поступает в семь смесительных трубок, где смешиваясь с газом, образует газо-воздушную смесь. На выходе из смесительных трубок газо-воздушная смесь поджигается с помощью запально-сигнализирующего устройства ЗСУ. Продукты сгорания, пройдя жаровую трубу, смешиваясь с воздушным потоком на выходе камеры сгорания, образуют термогаз, который через шлемовую трубу поступает в вихревую колонну и разогревает ее до заданной температуры. Температура термогаза регулируется изменением расхода газа и воздуха, поступающих на «малое» горелочное устройство. Регулирование может быть автоматическим или ручным. После подачи серной кислоты в вихревую колонну, воздухонагреватель переводят на режим «большого» горения. Подается газ и воздух в остальные тридцать смесительных трубок, на выходе из смесительных трубок газозадушная смесь поджигается факелом «малого» горелочного устройства.

Температура термогаза регулируется изменением расхода газа и воздуха, поступающих на «большое» горелочное устройство. Регулирование может быть автоматическим или ручным.

На рис. 4.31 показана фотография промышленного смешительного воздухонагревателя СВ – 3,0.



Рис.4.31. Смесительный воздухонагреватель СВ – 3,0

4.6. Устройство и принцип работы первичного холодильника серной кислоты

Схема первой ступени холодильника серной кислоты показана на рис. 4.32.

Корпус 1 холодильника представляет собой стальную вертикальную цилиндрическую сварную емкость, футерованную

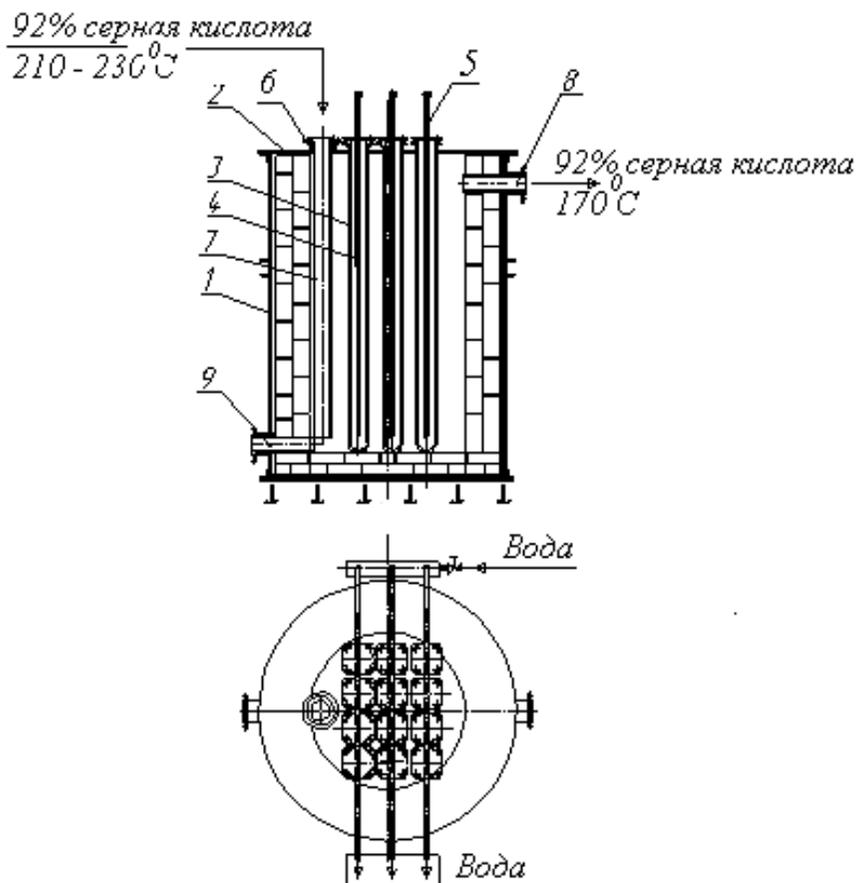


Рис. 4.32. Первичный холодильник серной кислоты: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – ферросилидная труба; 4 – труба для подачи воды; 5 – труба для отвода воды; 6 – патрубок; 7 – труба для подачи серной кислоты в холодильник; 8 – парубок выхода серной кислоты из холодильника; 9 – патрубок для опорожнения и чистки холодильника

изнутри кислотоупорными материалами. Корпус холодильника закрыт крышкой 2. На крышке установлено 12 ферросилидовых труб 3 с глухим основанием. Внутри каждой ферросилидовой трубы установлены две стальные трубы, причем первая 4 опущена до низа ферросилидовой трубы и служит для подачи охлаждающей воды, а вторая 5 находится в верхней части трубы и служит для отвода воды. Каждая ферросилидовая труба представляет собой модульный охлаждающий элемент. Охлаждающая вода поступает по стальной трубе, поднимается до верха ферросилидовой трубы и перетекает по внешнему коллектору в следующую ферросилидовую трубу. Предусмотрена параллельная подача воды на три ферросилидовых блока (по четыре трубы в каждом блоке). В первичном холодильнике крепкая серная кислота предварительно охлаждается с 210 – 230 °С до 170°С. Серная кислота в холодильник поступает на дно холодильника. Подачей серной кислоты в днище холодильника обеспечивается гидрозатвор на линии выхода серной кислоты из вихревой колонны. Серная кислота поднимается вверх в межтрубном пространстве холодильника, охлаждается и через патрубок 7 выводится из первичного холодильника во второй по ходу газа холодильник с фторопластовыми охлаждающими элементами.

Для опорожнения и чистки холодильника от шлама в его нижней части установлен патрубок 8. Вода, прошедшая через охлаждающие элементы, поступает в сборник, откуда направляется в систему замкнутого водооборота. На рис. 4.33 представлен промышленный первичный холодильник серной кислоты, а на рис. 4.34 фильтры очистки воды, поступающей во фторопластовые охлаждающие элементы холодильника серной кислоты.



Рис.4.33. Первичный холодильник серной кислоты



Рис.4.34. Фильтры очистки воды

В таблице 4.5 представлена техническая характеристика первичного холодильника.

Таблица 4.5

**Техническая характеристика первичного
холодильника**

№№ п/п	Наименование параметра, единица измерения	Величина параметра
1.	Концентрация серной кислоты, % мас.	90 - 92
2.	Расход серной кислоты, т/ч	4 – 4,5
3.	Температура серной кислоты, не более $^{\circ}\text{C}$: на входе в холодильник на выходе из холодильника	210 – 230 170
5.	Расход охлаждающей воды, $\text{м}^3/\text{ч}$	6,3
6.	Поверхность охлаждения, м^2	7,5
7.	Температура охлаждающей воды, $^{\circ}\text{C}$: на входе в холодильник на выходе из холодильника	25 35
9.	Количество ферросилидовых охлаждающих элементов, шт	12
10.	Внутренний объем, м^3	4,6
11.	Габаритные размеры холодильника, мм: диаметр высота	1600 2650
12.	Масса холодильника, т	6,0

4.7. Устройство и принцип работы холодильника серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами

Холодильник серной кислоты (рис. 4.35) состоит из корпуса 1, днища 2 и крышки 3, которые изготовлены из углеродистой стали (Ст. 3) [192,193].

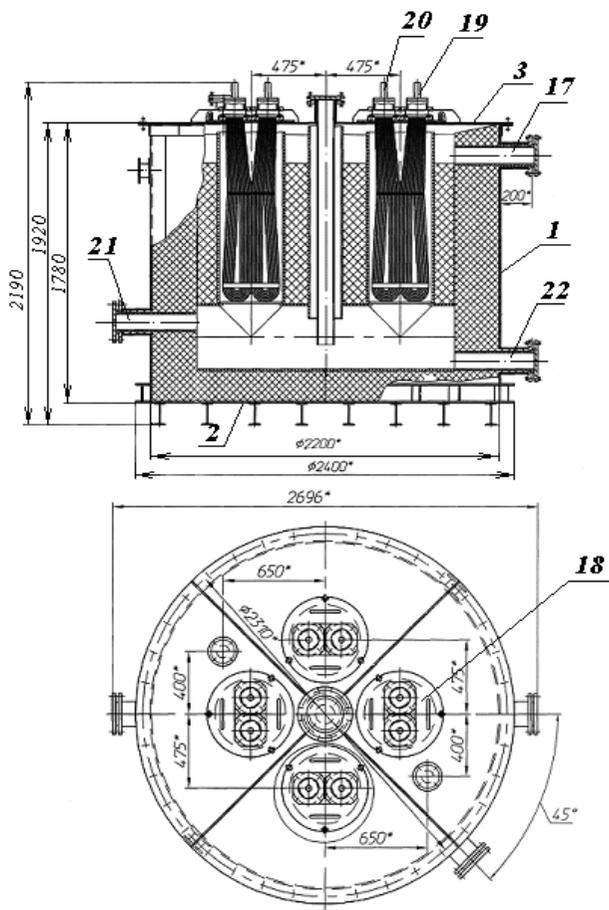


Рис.4.35. Холодильник серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами: 1 – корпус; 2 – днище; 3 – крышка; 17 - патрубок выхода кислоты; 19 – патрубок подачи воды; 20 – патрубок отвода воды; 21,22 – патрубки опорожнения и чистки холодильника

Корпус и днище холодильника изнутри футерованы кислотоупорными материалами. Футеровка холодильника представлена на рис. 4.36.

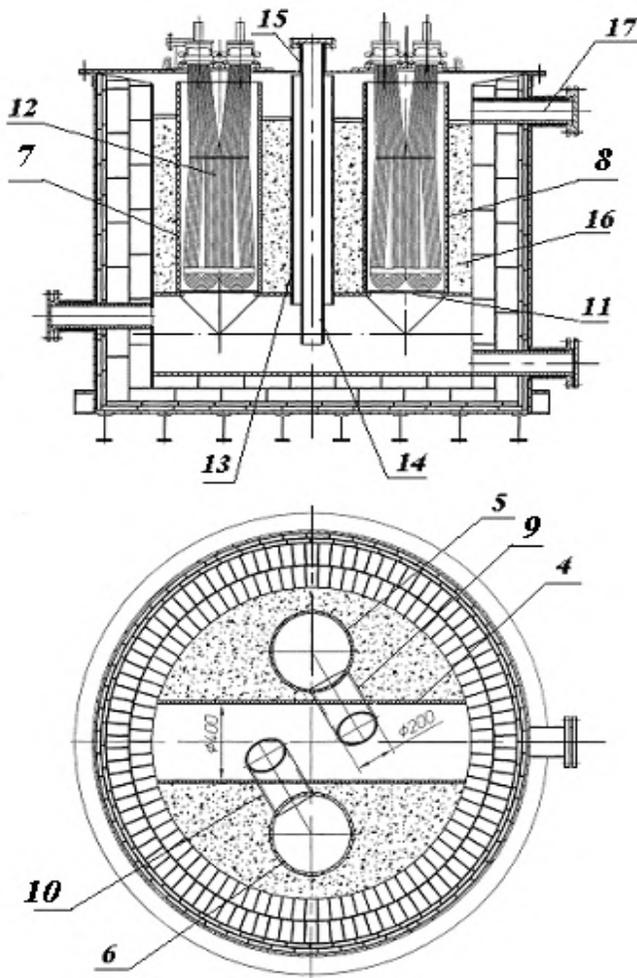


Рис. 4.36. Футеровка холодильника: 4 – труба горизонтальная; 5,6,7,8 –вертикальные трубы; 9,10 – перемычки; 11 – распределительная решетка; 12 – фторопластовый трубный пучок; 13 – труба; 14 – труба входа серной кислоты в холодильник; 15 – патрубок; 16 – футеровка; 17 - патрубок выхода кислоты из холодильника

Футеровка состоит из двух слоев полиизобутилена, двух слоев кислотоупорной плитки и двух слоев кислотоупорного кирпича. На футерованную поверхность днища установлен коллектор, изготовленный из фторопластовых труб с внутренним диаметром 400 мм. Коллектор состоит из горизонтально расположенной трубы 4 и четырех вертикальных труб 5, 6, 7 и 8.

Вертикальные фторопластовые трубы 5 и 6 расположены на футерованном днище колонны и соединяются горизонтальной фторопластовой трубой 4 перемычками 9 и 10 диаметром 200 мм. Трубы 7 и 8 вставлены в отверстия, выполненные на горизонтальной трубе 4. В нижней части вертикальных труб 5, 6, 7 и 8 установлены распределительные решетки 11 с отверстиями, а на боковой поверхности каждой фторопластовой трубы установлено шесть стяжек для фиксации трубы в футеровке.

Внутри вертикальных труб 5, 6, 7 и 8 установлены четыре охлаждающих фторопластовых элемента 12 поверхность охлаждения каждого из которых составляет 12 м^2 .

В отверстиях средней части горизонтальной трубы 4 установлена труба 13. Внутри трубы 13 расположена труба ввода горячей серной кислоты в холодильник 14. Верхняя отбортованная часть трубы 14 закреплена на патрубке 15, установленном на крышке холодильника. Свободное пространство между футеровкой корпуса холодильника и коллектором заливается кислотоупорным раствором 16 до нижнего среза патрубка 17 выхода серной кислоты из холодильника.

На крышке 3 холодильника установлены четыре крышки 18 для крепления трубных решеток фторопластовых охлаждающих элементов. Каждая крышка имеет патрубки подвода воды 19 в охлаждающие элементы и отвода воды из этих элементов 20.

Выход охлажденной серной кислоты из холодильника осуществляется через патрубок 17, расположенный на боковой поверхности корпуса холодильника. Холодильник снабжен патрубками 21 и 22 для чистки и опорожнения холодильника.

Вода, поступающая во фторопластовые охлаждающие элементы, предварительно очищается в фильтре. Вода, прошедшая через охлаждающие элементы, поступает в сборник, откуда направляется на охлаждение в систему оборотного водоснабжения.

Холодильник работает следующим образом. Концентрированная 92% серная кислота с $t = 170^{\circ}\text{C}$ из первичного холодильника через трубу 14 поступает в горизонтальную трубу коллектора 4 и равномерно распределяется по коллектору. Далее горячая серная кислота проходит через отверстия трубной решетки 11 и поднимается вверх по вертикальным трубам 5, 6, 7 и 8, внутри которых находятся фторопластовые охлаждающие элементы 12. Каждый фторопластовый охлаждающий элемент представляет собой пучок фторопластовых трубок, в которые через патрубки 19 подается охлаждающая вода. Охлаждающая вода проходит предварительную очистку в фильтре.

Серная кислота проходит в межтрубном пространстве охлаждающих элементов и охлаждается. Теплообмен между горячей кислотой и холодным теплоносителем осуществляется по принципу противотока. При этом происходит быстрое охлаждение кислоты, движущейся в межтрубном пространстве. Поднимаясь до верхнего торца фторопластовых труб 5 - 8, охлажденная кислота переливается на поверхность футеровки и выводится из холодильника через патрубок 17. Во время работы холодильника шламовые осадки скапливаются в горизонтальной трубе коллектора и по мере накопления, после опорожнения холодильника, удаляются через патрубки 21 и 22.

На рис. 4.31 представлена фотография промышленного холодильника серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами.



Рис.4.31. Холодильник серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами (вид сверху)

Техническая характеристика и параметры фторопластового холодильника серной кислоты приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Техническая характеристика холодильника серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами

№№ п/п	Наименование параметра, единица измерения	Величина параметра
1.	Концентрация охлаждаемой серной кислоты, % масс.	92
2.	Расход охлаждаемой 92%-ной серной кислоты, т/ч	4,5
3.	Температура серной кислоты на входе в холодильник, не более °С	170
4.	Температура серной кислоты на выходе из холодильника, °С	40
5.	Расход охлаждающей воды, м ³ /ч	25,2
6.	Поверхность охлаждения, м ²	48
7.	Температура охлаждающей воды на входе в холодильник, °С	25
8.	Температура охлаждающей воды на выходе из холодильника, °С	35
9.	Количество фторопластовых охлаждающих элементов, шт	4
10.	Суммарная поверхность теплообмена холодильника, м ²	48
11.	Габаритные размеры холодильника, мм: диаметр высота	2200 1920
12.	Масса холодильника, т	19,2

5. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ В ВИХРЕВЫХ АППАРАТАХ

Схема технологического процесса регенерации отработанных кислот в вихревых аппаратах представлена на рис. 5.1. Отработанная кислотная смесь, содержащая серную и азотную кислоты, воду и растворенные оксиды азота направляется из напорного бака 16 через расходомер во фторопластовую вихревую колонну денитрации отработанных кислот 1. Фторопластовая вихревая колонна состоит из металлических царг, футерованных изнутри листовым фторопластом марки Ф-4. Между царгами установлены фторопластовые тарелки. На каждой фторопластовой тарелке расположено по четыре вихревых контактных устройства, состоящих из завихрителя, контактного патрубка и сепаратора. Для получения 98 % азотной кислоты, в колонну денитрации дозируется 92% серная кислота из напорного бака 17. В днище колонны денитрации подается перегретый пар давлением $P = 2,5$ атм и $t = 250^{\circ}\text{C}$. В колонне денитрации происходит испарение азотной кислоты. В газовую фазу переходит азотная кислота и оксиды азота, а в жидкой фазе остается слабая серная кислота. Слабая серная кислота перетекает по ступеням колонны денитрации вниз и при температуре $150 - 160^{\circ}\text{C}$ из днища колонны с концентрацией 68 - 70% самотеком отводится на стадию концентрирования.

Нитрозные газы, содержащие пары азотной кислоты и оксиды азота из крышки колонны денитрации направляются в холодильник – конденсатор 2. Холодильник – конденсатор состоит из фторопластовых охлаждающих элементов. В холодильнике –

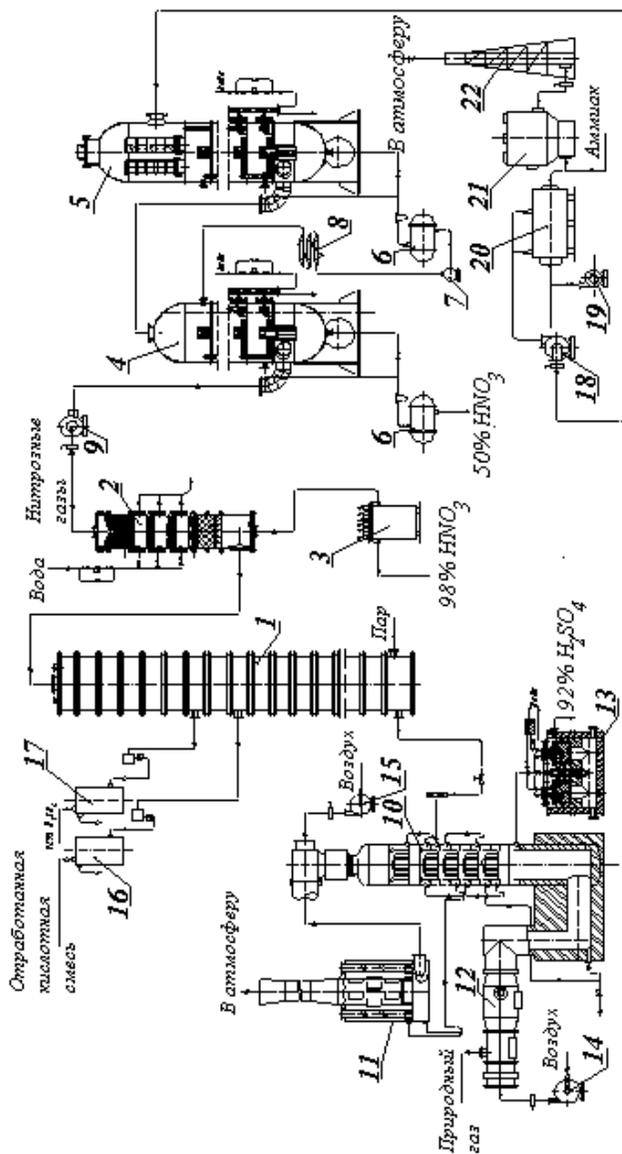


Рис. 5.1. Схема технологического процесса регенерации отработанных кислот в вихревых аппаратах: 1 – вихревая колонна денистрации 2 – холодильник – конденсатор; 3 – холодильник; 4 – абсорбер нитрозных газов АБ-1; 5 – абсорбер нитрозных газов АБ-2; 6 – холодильник; 7 – насос; 8 – холодильник; 9 – компрессор; 10 – вихревая ферросульфидовая колонна концентрирования серной кислоты; 11 – брызгоуловитель; 12 – смесительный воздушонагреватель; 13 – холодильный бак; 14 – вентилятор; 15 – воздушохладка; 16, 17 – напорные баки; 18 – газодувка; 20 – топка; 21 – реактор каталитического восстановления оксидов азота; 22 – труба выброса газов

конденсаторе происходит конденсация паров азотной кислоты из нитрозных газов. Сконденсированная 98% азотная кислота поступает в холодильник 3, где охлаждается до 30 – 40⁰С и направляется в сборник крепкой кислоты. Верхняя часть колонны денитрации работает под разрежением, создаваемым компрессором 9. Нитрозные газы после холодильника – конденсатора направляются компрессором 9 в последовательно расположенные вихревые абсорберы нитрозных газов 4 и 5. В вихревых абсорберах происходит абсорбция оксидов азота и паров азотной кислоты растворами азотной кислоты под давлением 7 атм. Вихревые абсорберы выполнены в виде аппаратов колонного типа. Общее количество тарелок в абсорберах составляет 40 шт. В верхней части второго абсорбера установлен брызгоуловитель, состоящий из трех рукавных фильтрующих элементов. Каждый фильтрующий элемент состоит из металлического каркаса, на который намотан волокнистый иглопробивной полипропиленовый материал. В последнюю по ходу газового потока тарелку второго абсорбера подается вода, которая проходит через два абсорбера и в виде слабой азотной кислоты с концентрацией 40 – 50% выходит из первого абсорбера в приемную емкость 6.

Вихревой абсорбер может быть выполнен в виде двух абсорберов (первого 4 и второго 5) соединенных газоходами. Схема технологического процесса с двумя вихревыми абсорберами представлена на рис. 2.18. Высота первого вихревого абсорбера составляет 10, 75 м, а высота второго абсорбера – 11,4 м. Азотная кислота после второго абсорбера поступает в приемную емкость 6 и далее насосом 7 через холодильник 8 направляется в верхнюю ступень первого абсорбера.

Нитрозные газы, содержащие остатки оксидов азота поступают в систему селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком. Система селективного каталитического восстановления оксидов азота (рис.5.1) состоит из газодувки 18, малогабаритной топки нагрева газов 20, воздуходувки 19,

реактора каталитического восстановления 21 и трубы выброса газов 22. В системе каталитического восстановления происходит восстановление оксидов азота аммиаком на катализаторе до нейтральных составляющих: азота и паров воды. Очищенный газовый поток выбрасывается через трубу выброса газов в атмосферу. Разработана технология утилизации горячих отходящих газов процесса каталитического восстановления оксидов азота в процессе концентрирования отработанной серной кислоты [194 - 198].

Стадия концентрирования отработанной 70% серной кислоты состоит из вихревой ферросилидовой колонны концентрирования серной кислоты 10, малогабаритного воздухонагревателя 12, воздуходувки 14, холодильника серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами 13, вентилятора 15 и брызгоуловителя 11 с волокнистыми фильтрующими элементами, совмещенного с трубой выброса газов.

Воздух воздуходувкой 14 подается в смесительный воздухонагреватель 12, в котором сжигается природный газ, и образуются топочные газы. Расход воздуха регулируется задвижкой. Топочные газы при температуре 800 – 900⁰С поступают по газоходу в первую по ходу газа ступень вихревой ферросилидовой колонны. Концентрирование отработанной серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне 10 осуществляется путём непосредственного соприкосновения горячих топочных газов и кислоты. Вихревая ферросилидовая колонна состоит из пяти рабочих ступеней, в которых происходит концентрирование серной кислоты и одной брызгоуловительной ступени для сепарации брызг и капель серной кислоты из отходящих газов. Концентрирование серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне происходит в режиме предотвращения образования тумана серной кислоты и диоксида серы. Вихревой высокодиспергированный режим взаимодействия газовой фазы и серной кислоты на ступенях колонны предотвращает образование за-

стойных зон и зон перегрева кислоты, что исключает разложение серной кислоты до диоксида серы. Вихревое вращательное движение газовой и жидкой фаз обеспечивает такое распределение концентрации и температуры серной кислоты на ступенях вихревой колонны, при которых предотвращается образование тумана серной кислоты.

Контактирование горячих газов и серной кислоты в вихревой колонне в целом осуществляется в противотоке. Отработанная 68 - 70%-ная серная кислота при $t = 150 - 160^{\circ} \text{C}$ подаётся на пятую, по ходу газового потока, рабочую ступень вихревой колонны. Расход кислоты устанавливается по расходомеру и регулируется вентилем.

Горячие топочные газы по мере движения в колонне вверх отдают тепло и насыщаются парами воды. Температура отходящих газов на крышке колонны составляет $110 - 130^{\circ} \text{C}$. Далее отходящие газы поступают в газовый смеситель и брызгоуловитель 11. Охлаждение отходящих газов после вихревой колонны с $110 - 130^{\circ} \text{C}$ до $60 - 70^{\circ} \text{C}$ осуществляется в газовом смесителе за счёт смешения с воздухом, подаваемым вентилятором 15. В брызгоуловителе осуществляется двухступенчатая очистка отходящих газов от брызг и капель серной кислоты. На первой ступени очистки вращающийся газовый поток поступает внутрь завихрителя, расположенного в нижней части брызгоуловителя. Образующийся в нижней части брызгоуловителя конденсат стекает по линии перетока кислоты в вихревую колонну. Далее отходящие газы через отверстия на тарелке брызгоуловителя поступают во внутреннее пространство рукавных фильтрующих элементов и проходят через два слоя волокнистого полипропиленового иглопробивного материала. При этом происходит фильтрация газового потока и эффективный улов микрокапельного брызгоуноса серной кислоты из газового потока. Скорость фильтрации $0,15 - 0,25 \text{ м/с}$. Очищен-

ный газовый поток проходит через центральную трубу брызгоуловителя и трубу выброса газов выбрасывается в атмосферу.

На разработанную технологию разработан полный комплект конструкторской и технологической документации. Малоотходная технология регенерации отработанных кислот принята к поэтапному внедрению на предприятиях производства нитратов целлюлозы РФ. На сегодняшний день на нескольких предприятиях разработанные промышленные установки малоотходного концентрирования отработанной серной кислоты внедрены в производство и надежно работают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью решения экологических проблем по сокращению кислотных газовых выбросов выполнен анализ физико-химических основ экологически опасного производства регенерации отработанных кислот. Это производство сопровождается образованием кислотных газовых выбросов, содержащих оксиды азота, туман серной кислоты, диоксид серы. Технология регенерации отработанных кислот включает в себя совокупность процессов экстрактивной дистилляции, абсорбции, выпаривания, которые сопровождаются химическими реакциями в газовой и жидкой фазах. В работах сформулированы пути интенсификации важнейших процессов: денитрации отработанных кислот, абсорбции нитрозных газов, концентрирования отработанной серной кислоты. Интенсификация массообменных процессов достигается за счет создания новых аппаратов с интенсивным вихревым гидродинамическим режимом взаимодействия газовой и жидкой фаз. Проведены исследования и выполнено математическое описание гидродинамических и тепломассообменных закономерностей работы вихревых контактных устройств. Разработан алгоритм расчета вихревой колонны, работающей в режиме предотвращения образования тумана серной кислоты и диоксида серы.

Разработана малоотходная технология регенерации отработанных кислот в вихревых аппаратах. Новая технология включает: новую вихревую колонну денитрации отработанных кислот (с возможностью изготовления из фторопласта марки Ф-4 или из высококремнистого чугуна – ферросилида марки ЧС-15), вихревой абсорбер нитрозных газов, работающий под давлением 7,3 атм., установку селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком, вихревую ферросили-

довую колонну концентрирования отработанной серной кислоты, брызгоуловитель с фильтрующими волокнистыми элементами, малогабаритный смесительный воздухонагреватель с модифицированным газогорелочным устройством, малогабаритный холодильник серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами. Разработанная технология является компактной, маломатериалоемкой и надежной в эксплуатации. Разработан полный комплект конструкторской документации, позволяющий организовать производство новых высокоэффективных вихревых аппаратов для интенсификации процессов денитрации отработанных кислот, абсорбции нитрозных газов и концентрирования отработанной серной кислоты. Разработанная технология позволит обеспечить решение важнейших экологических проблем заводов производства энергонасыщенных материалов, резкое сокращение капитальных затрат на регенерацию отработанных кислот на сумму более 40 млрд.руб с повышением надежности технологии. Технология имеет важное значение для производства порохов и взрывчатых веществ.

В настоящее время на многих предприятиях производства нитратов целлюлозы внедрена в производство малоотходная технология концентрирования отработанной серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне. Разработанная технология не имеет аналогов в мировой практике и позволяет проводить процесс концентрирования серной кислоты в режиме предотвращения образования, как тумана серной кислоты, так и диоксида серы. Для организации централизованного тиражирования технологии концентрирования отработанной серной кислоты разработан директивный технологический процесс. Основными преимуществами разработанной технологии являются: высокая эффективность при минимуме капитальных и энергетических затрат, малая материалоемкость технологии и компактность аппаратов, обеспечение выброса токсичных веществ в атмосферу в пределах современных санитарных норм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиндич, В.И. Производство нитратов целлюлозы / В.И. Гиндич, Л.В. Забелин, Г.Н. Марченко – М.: ЦНИИНТИ, 1984. – 158с.
2. Состояние и перспективы работ по охране окружающей среды на предприятиях отрасли: сборник материалов совещания в г. Рубежном, – М.: ЦНИИНТИ, 1982. – 78с.
3. Забелин, Л.В. Защита окружающей среды в производстве порохов и твердых ракетных топлив/ Л.В. Забелин, Р.В. Гафиятуллин, Г.Э. Кузьмицкий. – М.: ООО «Недра – Бизнесцентр», 2002. – 174 с.
4. Атрощенко, В.Н. Технология азотной кислоты/ В.Н. Атрощенко, С.И. Каргин – М.: Химия, 1970. – 494с.
5. Позин, М.Е. Кинетика абсорбции водяных паров серной кислотой в турбулентном режиме /М.Е. Позин, Э.Я. Таррат // Журнал прикладной химии. – 1958. – Т.31. – №9. – С. 1333 – 1341.
6. Крайняя, А.Я., Цейтлин А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. техн., 1962 - Т.5 - №2.
7. Лебедев, А.Я. Установки денитрации и концентрирования серной кислоты / А.Я. Лебедев. – М.: Химия, 1972. – 270 с.
8. Атрощенко, В.Н. Методы расчетов по технологии связанного азота/ В.Н. Атрощенко, И.И. Гелперин, А.П. Засорин, В.И. Конвисар, А.Я. Крайняя – К.: Вища шк., 1987. - 312 с
9. Степанов И.Н. Анализ закономерностей процесса денитрации отработанных кислот в условиях производства нитратов целлюлозы /И.Н. Степанов, Р.А. Халитов, А.Ф. Махоткин // Вестник казанского технологического университета – Казань: 2013. - № 19. – С. 116 – 118.
10. Степанов И.Н. Интенсификация процесса денитрации отработанных кислот в условиях производства нитратов целлюлозы /И.Н. Степанов, Р.А. Халитов, Ф. Махоткин // Вестник казан-

ского технологического университета – Казань: 2013. - № 23. – С. 57 – 59.

11. Ким, П.П. Некоторые вопросы денитрации и концентрирования отработанной серной кислоты/ П.П.Ким, А.А.Перетрутов, В.М.Поляков // Интеграция науки и производства спецхимии в современных условиях. - Дзержинск, 2007. – С.21 – 26.

12. Рамм, В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.

13. Колонна концентрирования азотной кислоты как объект регулирования /В.Н. Крайнов // Труды МИХН. - М., 1958. - Вып.19.

14. Смирнов, Л.А. Химические аппараты из высококремнистого чугуна/ Л.А. Смирнов – М.: Химия, 1949. –246 с.

15. А.с.836199 СССР. Модифицированный медистый ферросилид / Д.П. Осаул, А.И. Осаул, И.П. Волчок и др. (СССР).

16. А.с.1313474 СССР. МКИ³, ВОГД 3/30. Массообменное устройство для контактирования газа (пара) и жидкости /Савельев Н.И., Тимин К.И.(СССР). - опубл.2.1.1.87, Бюл. №20.

17. Ким, П.П. Разработка и внедрение высокоэффективной технологии денитрации отработанной серной кислоты /П.П.Ким, Г.В.Пастухова, А.А.Перетрутов, А.Н.Катраев, К.И.Тимин //Хим.пром. –1999. – №10. – С.32–34.

18. Ким, П.П. Исследование состава газовой фазы при денитрации серной кислоты восстановителями/ П.П. Ким, Г.В.Пастухова, А.А.Перетрутов// Хим.пром. – 1998. – №11. – С. 28 – 30.

19. Ким, П.П. Денитрация отработанной серной кислоты серноокислотным раствором уротропина и некоторые его физико-химические свойства/ П.П. Ким, Г.В. Пастухова, А.Н. Катраев, А.А.Перетрутов // Журнал прикладной химии. – 1989. – №1. – С.97 – 100.

20. Ким, П.П. Денитрация отработанной серной кислоты отходом переработки спирта-сырта и некоторые его физико-химические свойства / П.П. Ким, А.А.Перетрутов, Г.В. Пастухова // Хим. пром. – 1998. – №12. – С.34 – 36.

21. Ким, П.П. Использование сернокислых отходов, содержащих уротропин и формальдегид для регенерации отработанной серной кислоты/ П.П. Ким, Г.В.Пастухова, А.А.Перетрутов // Журнал прикладной химии. – 2000. – №7. – С.1220 – 1223.

22. Пастухова, Г.В. Глубокая денитрация отработанной серной кислоты : дис. ... канд. техн. наук / Г.В. Пастухова. – М., 1984. – 152 с.

23. А.с. № 1228875, МКИ В 01 D 3/32, 3/20 Колонна для денитрации и концентрирования кислот / К.И.Тимин; № 3849464/23-26; заявл. 05.11.84; опубл. 07.05.86.

24. Фторполимеры, пер, с англ., М., 1975;

25. Николаев Н.А. Исследование и расчет ректификационных и абсорбционных аппаратов вихревого типа. дисс....докт. техн. наук/ Н.А.Николаев. - Казань, 1974. - 294с.

26. Поплавский, Ю.В. Вихревые ректификационные аппараты /Ю.В.Поплавский - М.: МИХМ, 1973. - 112с.

27. Халитов, Р.А. Вихревые контактные устройства для абсорбции легкорастворимых газов /Р.А.Халитов, А.Ф.Ма-хоткин, С.Г.Ахметов // Сборник научн. трудов научно- техн. конф. "Экологическое образование и охрана окружающей среды".- Казань, 1999.

28. Халитов, Р.А. Исследование вихревого контактного устройства с нисходящим способом контактирования фаз/ Р.А.Халитов, И.А.Махоткин// Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань, КГТУ, 2007. – С. 466 – 501.

29. Пат. 2287359 Российская Федерация МПК В01 D 53/18, В01 D 53/18, В01 D 53/18. Вихревой аппарат для проведения физико-химических процессов с нисходящим потоком фаз /Махоткин А.Ф. [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим». – № 2004134710/15; заявл. 30.11.2004; опубл. 10.05.2006, бюл. № 32. – 9 с.

30. Махоткин, И.А. Разработка и внедрение в производство высокоэффективных вихревых абсорберов для интенсификации абсорбционных процессов в производстве серной кислоты / И.А.Махоткин, Р.А.Халитов, А.В.Голягин // Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2009. – с. 352 – 354.

31. Халитов, Р.А. Разработка и анализ результатов внедрения в производство принципиально нового высокопроизводительного вихревого абсорбера с рукавными фильтрующими элементами для интенсификации крупнотоннажного производства серной кислоты/ Р.А.Халитов, И.А.Махоткин, Ш.Шарафисламов, В.И.Юрьева, В.Л.Ерлыков, С.А.Шейбак, А.Ф.Махоткин// Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2007. – С. 511 – 514.

32. Халитов, Р.А. Разработка и результаты внедрения вихревого моногидратного абсорбера триоксида серы в производство серной кислоты / Р.А. Халитов [и др.] // Вестник казанского технологического университета. – Казань: 2010. - № 10. – С. 522 – 527.

33. Патент № ZL20058004393 Китайская Народная Республика Вихревой аппарат для проведения физических и химических процессов с нисходящим потоком фаз/ Халитов Р.А. и др.; заявитель и обладатель патента Открытое акционерное общество

«Минеральнохимическая компания «ЕвроХим», Общество с ограниченной ответственностью «Промышленная экология»- № 200580043903 от 24.03.2010 г. опубл. 9.06.2010.

34. Европатент № EP05847323.2 Вихревой аппарат для проведения физико-химических процессов с нисходящим потоком фаз/ Халитов Р.А. и др.; заявитель и обладатель патента: Открытое акционерное общество «Минерально-химическая компания «ЕвроХим», Общество с ограниченной ответственностью «Промышленная экология»- № 200580043903 от 24.03.2010 г. опубл. В Европейском Патентном Бюллетене № 11/32 от 10.08.2011.

35. Николаев, Н.А. Вихревые массообменные аппараты /Н.А.Николаев, С.С.Сабитов, Н.И.Савельев, В.М.Закревский // Обзорн. инф. Сер. «Общепромышленные вопросы развития химической промышленности». – М.:НИИТЭХИМ. 1981. – Вып.3. – 31 с.

36. Николаев, Н.А. Высокоэффективные вихревые аппараты для комплексной очистки больших объемов промышленных газовых выбросов / А.Н.Николаев, А.А.Овчинников, Н.А.Николаев // Химическая промышленность. – 1992. - №9. – С.36-38.

37. Петров В.И. Разработка, исследование и оптимизация вихревых контактных устройств для многоступенчатых абсорберов очистки отходящих газов: дисс. ...канд. техн. наук / В.И. Петров. - Казань, 1979. - 133с.

38. Петров, В.И. Исследование гидродинамических характеристик пленочно-вихревого контактного устройства / В.И.Петров, Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин // Создание и внедрение современных аппаратов с активными гидродинамическими режимами. – М., 1977. - С.125-132.

39. Петров, В.И. Интенсификация массообмена в аппаратах пленочно-вихревого типа и результаты внедрения нового аппарата / В.И.Петров, А.Ф.Махоткин А.Ф., Л.Г.Голубев // Работа в области массообменных процессов за период 1976-1978 гг. по координационному плану головного подразделения (абсорбция, ректификация, экстракция) / ДСП. - Северодонецк, 1979 - С. 62-64.

40. Петров, В.И. Аэродинамика вихревого контактного устройства с внутренней круткой потока/ В.И.Петров, Р.А. Халитов, А.Ф.Махоткин // Материалы Всесоюзной конференции по аэродинамике химических аппаратов. - Северодонецк, 1981.

С.57 – 61.

41. Халитов, Р.А. Гидродинамические характеристики вихревого устройства для интенсификации процесса очистки отходящих газов от аммиака /Р.А.Халитов, К.Е.Меркушев, А.Ш.Щарипов, А.Ф.Махоткин// Сборник докл. Всероссийской научно-техн. конф. "Воспламенение и горение конденсированных систем, излучение их пламен", КГТУ, 2001 . С. 140 -141.

42. Халитов, Р.А. Разработка абсорбера аммиака вихревого типа в производстве кальцинированной соды / Р.А.Халитов, Ф.Ш.Шарафисламов, А.Ф.Махоткин // Сборник научн. трудов науно- техн. конф. "Экологическое образование и охрана окружающей среды", Казань, 1999 г. С. 42 – 46.

43. Халитов Р.А. Разработка и анализ результатов опытно-промышленных испытаний в производстве кальцинированной соды вихревого промывателя газов колонн – 2 /И.А.Махоткин, Р.А.Халитов, А.В.Воронин// Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2007. – С. 423 – 426.

44. Халитов Р.А. Основы интенсификации абсорбции аммиака и диоксида углерода при очистке отходящих газов в промывателе газов колонн – 2 производства кальцинированной соды / И.А.Махоткин, Р.А.Халитов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: 2010. - №11. - С. 179 – 186.

45. Халитов, Р.А. Результаты опытно-промышленных испытаний вихревого промывателя газов колонн – 2 в производстве кальцинированной соды / Р.А.Халитов, И.А.Махоткин// Вестник

Казанского технологического университета. – Казань: 2011. - №21. - С. 203 - 206.

46. А.с.593706 СССР, МКИ³ В01Д 3/30. Вихревой распылительный аппарат / А.Ф. Махоткин, А.М. Шамсутдинов (СССР). - Опубл. 07.10.78. Б.И. №7. - С.79.

47. Патент РФ, № 2045322 RU, Б.И. № 28, 1995 г. Колонна концентрирования и денитрации кислот /Халитов Р.А., Газизов Ф.М. Махоткин А.Ф., Иванов Г.А., Мартынов С.Н; заявитель и патентообладатель – Халитов Р.А.

48. Халитов Р.А. Исследование гидродинамических характеристик первой по ходу газа ступени вихревой колонны денитрации отработанных кислот / Р.А.Халитов, И.Н.Степанов, И.А.Латыпов, А.Ф.Махоткин, К.Р.Валева // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: 2014. - Т.17. № 2. – С. 135 - 137.

49. Кафаров, В.В. Основы массопередачи / В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.

50. Александров, И.А. Влияние уноса жидкости на эффективность тарелок полного перемешивания /И.А.Александров // Химия и технология топлив и масел, 1966, №12. – С. 37-39.

51. Халитов, Р.А.Исследование гидродинамики и массопередачи вихревого контактного устройства/ Р.А.Халитов, В.И.Петров, А.Ф.Махоткин, И.К.Гайфуллина; КХТИ им. С.М.Кирова. - Казань, 1984, - 12с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, №762 хп - Д84.

52. Халитов Р.А. Исследование гидродинамических характеристик вихревой контактной ступени для интенсификации процесса денитрации отработанных кислот в условиях производства нитратов целлюлозы / Р.А.Халитов, И.Н.Степанов, А.Ф.Махоткин // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: 2013. - Т.16. № 23. - С. 263 - 265.

53. Халитов Р.А. Исследование массоотдачи в жидкой фазе вихревой контактной ступени колонны денитрации отработанных

кислот / Р.А.Халитов, И.Н.Степанов, Р.Р.Камалиев, Л.Г.Гатаулина, Р.Р. Вахитов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: 2014. - Т.17. № 2. - С. 138 - 139.

54. Справочник серноокислотчика. - М.: Химия, 1971. - 744с.

55. Исследование процессов концентрирования кислот. Отчет НИР / Каз. хим.-технол. ин-т (КХТИ); Руководитель Махоткин А.Ф., Инв. № 15851с. - Казань, 1985. - 130с.

56. Интенсификация процессов газоочистки и регенерации отработанных кислот: Отчет о НИР, ДСП / Каз. хим.-технол. ин-т (КХТИ): Руководитель Махоткин А.Ф., № ГР Х31571. - Казань, 1989. - 185с.

57. Паншин, Ю.А. Фторопласты /Ю.А.Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С.Дунаевская –Л.: Химия,1978. – 232 с.

58. Горяинова, А.В. Фторопласты в машиностроении /А.В.Горяинова. – М.: Химия, 1971. – 232 с.

59. Трубчатые теплообменные аппараты из фторопласта: каталог/ Цент. ин-т НТИ и техн. экон. исслед. по хим. и нефт. машиностроению. – М.: УкрНИИхиммаш, 1984. – 21 с.

60. Гиндич, В.И. Технология пироксилиновых порохов: в 2т. /В.И.Гиндич – Казань: Тат.кн.изд-во,1995.

61. Справочник азотчика/ под ред. Н.М.Жаворонкова,изд. 2-е, перераб. – М.: Химия, 1987. – 462 с.

62. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. –М.: Наука, 1988. – 304 с.

63. Ганз.С.Н. Механизм окисления окиси азота и образование азотной кислоты в условиях высокотурбулентного режима // Журнал прикл.химии – 1985. –Т.18, №10. – С.1037-1048.

64. Такасаки С. Удаление оксида азота методами влажного окислительного поглощения / Кэмикэри инжениэринг. – 1973. – Т. 18, №10, -С. 1116-1122. (перевод №ц-51099)

65. England, Corcoran W. The Rate and Mechanism of the Air Oxidation of Parts-per-Million Concentrations of Nitric Oxide in the Presence of Water Vapor / Ind.Eng.Chem.Fundam.-1975.-Vol.14,

№1. – Р. 55-62.

66. Казанцев, Б.П. Исследование гидродинамики и массопередачи при получении азотной кислоты и разработка конструкции абсорбционной колонны с газлифтными тарелками: дисс.... канд. техн. наук. – Казань, 1972. - 164 с.

67. Махоткин, А.Ф. Теоретические основы очистки газовых выбросов производства нитратов целлюлозы/А.Ф. Махоткин. – Казань: изд – во Каз. гос. ун – та, 2003. 267 с.

68. Махоткин А.Ф. Интенсификация абсорбции нитрозных газов процесса денитрации отработанных кислот в условиях производства нитратов целлюлозы/ А.Ф.Махоткин, Р.А.Халитов, В.И.Петров, М.Р.Касимов, И.И.Валеев //Вестник казанского технологического университета – Казань: 2013. - № 23. – С. 46 – 49.

69. А.с.317615 СССР. МКИ Способ абсорбции окислов азота /Р.Ш. Сафин, А.Ф. Махоткин, Ю.Е. Антонов.(СССР) ; заявитель и патентообладатель - Казанский хим. – техн. институт. - № заявки ; заявл. ; опубл. . // БИ – 1971 - № 31.

70. Махоткин, А.Ф. Экспериментальные исследования кинетики десорбции азотной кислоты из водных растворов/ А.Ф. Махоткин, Р.Ш.Сафин, А.Ф.Галеев // Сб. аспирантских работ КХТИ им. С.М. Кирова. Вып.1, серия механических наук, 1970. С. 21 – 25.

71. Махоткин, А.Ф. Исследование кинетики регенерации некоторых экстрагентов азотистой кислоты в процессе абсорбции окислов азота: дисс... канд. техн. наук. - Казань, 1971. - 167с.

72. А.с.733132 СССР МКИ В01Д.П/04. Аппарат для проведения физико-химических процессов. / А.М. Шамсутдинов, В.Е. Паймикин, Л.Г. Голубев. БИ – 1980. - №19.

73. А.с.1173587 СССР. Аппарат для проведения физико-химических процессов / А.Ф. Махоткин, В.Е. Паймикин, А.М. Шамсутдинов.(СССР) // БИ. – 1985. - №30.

74. Жаворонков, Н.М. Исследование кинетики процесса абсорбции окислов азота водой и водными растворами азотной кислоты /Н.М.Жаворонков. Ю.А.Мартынов //Хим. пром, 1959,

№2. - С.45-49.

75. Махоткин, А.Ф. Исследование кинетики абсорбции двуокиси азота/А.Ф.Махоткин, А.М.Шамсутдинов // Изв. вузов СССР. Сер: Химия и химическая технология. – 1976. – Т. XIX. – Вып.9. С. 1411 – 1415.

76. Махоткин, А.Ф. Обезвреживание газовых выбросов процессов нитрации, денитрации и концентрирования серной кислоты/ А.Ф.Махоткин, А.Ф.Газизов, А.М.Столяров// Новые технические решения по совершенствованию изготовления и регенерации кислот. Перспективы их применения. - М.: ЦИНТИ, 1977. 48с.

77. Халитов, Р.А. Исследование кинетики абсорбции двуокиси азота в вихревом контактном устройстве/ Р.А.Халитов, В.И.Петров, А.Ф.Махоткин, И.К.Гайфуллина; КХТИ им. С.М.Кирова - Казань, 1984, 8с. -. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, №772 хп-Д84.

78. Петров, В.И Математическое описание работы новых вихревых контактных устройств /В.И.Петров, Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин // Сб. массообменные процессы и аппараты химической технологии. - 1983. Вып. 3. - С.12-13.

79. А.С. № 165532, Б.И. №22, 1991г. Вихревой теплообменный аппарат. Махоткин А.Ф.Петров В.И. Гильмутдинов

80. Петров, В.И. Разработка и исследование вихревых контактных устройств с активным теплообменом в зоне контакта фаз/ В. И. Петров, А. С. Балыбердин, А. Ф. Махоткин// Вестник Казанского технологического университета. – Казань: 2006. – № 5. – С. 52 – 56.

81. Пат. № 2152240 RU, МКИ В 01 D 3/26, 3/30. Контактная тарелка для вихревых теплообменных аппаратов/ Р.А.Халитов, А.Ф. Махоткин заявитель и патентообладатель Халитов Р.А. - № 96112796/12; заявл. 18.06. 96; опубл. 10.07.00.

82. Пат. № 2081657 RU, МКИ В 01 D 3/26, 3/30. Контактная тарелка для вихревых теплообменных аппаратов/

Р.А.Халитов, А.Ф. Махоткин; заявитель и патентообладатель Халитов Р.А. - № 95104521; заявл. 7.03. 95; опубл. 20.06.97.

83. Курин, Н.П. Каталитическое окисление окиси азота / Н.П.Курин, И.О.Блох// Журнал прик. Химии. – 1938. – т. 11, № 4. – С.734 – 738.

84. Шамсутдинов, А.М. Разработка и исследование вихревого абсорбера для очистки отходящих газов в процессах нитрации: дисс....канд.техн.наук/А.М.Шамсутдинов. – Казань., 1978. – 187 с.

85. Махоткин, А.Ф. Процессы и аппараты очистки отходящих газов производства нитроэфиров: автореф. дис....д-ра техн. наук / А. Ф. Махоткин. - Казань, 1990. - 32 с.

86. Халитов, Р.А. О важнейших научно-технических достижениях кафедры «Оборудование химических заводов» на подходах для комплексного решения сложной научно-технической проблемы эффективной очистки газовых выбросов современного мощного производства кальцинированной соды, теплоэлектростанций, химических предприятий и предприятий строительной промышленности. / А.Ф. Махоткин, Р.А. Халитов, И.А. Махоткин, Балыбердин А.С., Голягин А.В. // Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2006. – С. 145 – 151.

87. Шамсутдинов, А.М. Очистка отходящих газов в процессах получения нитратов целлюлозы./А.М.Шамсутдинов, А.Ф.Махоткин, И.Н.Хапугин// Сборник научных трудов: Состояние и перспективы развития кислотных производств отрасли. – М.: НИИТЭХИМ, 1982, С. 76-80.

88. Халитов Р.А. Разработка и внедрение вихревого абсорбера нитрозных газов на Стерлитамакском ФКП «Авангард» / Р.А.Халитов, В.И.Петров, А.Ф.Махоткин, М.Р.Касимов, И.И. Валиев // Вестник казанского технологического университета – Казань: 2013. – Т.16. № 23. – С. 256 – 258.

89. Махоткин, А.Ф. Разработка и опыт внедрения высокоэф-

фективных аппаратов комплексной очистки отходящих газов от смеси окислов азота, паров и тумана азотной кислоты/ А.Ф.Махоткин, Л.Г.Голубев// Сборник научных трудов 1-ой Всесоюзной конф.: Современные машины и аппараты химических производств. – Чимкент, 1977 – С. 23 – 27.

90. Гельперин Н.И., Коган А.М., Криница Г.И. Гидравлическое сопротивление и удельная поверхность зернистых материалов // Химическая промышленность. – 1977. – №2. – С.67-68

91. Ходаков Ю.С. Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения. М.: ООО «ЭСТ-М», 2001. – 432с.

92. Красильников В.В., Тухватуллин И.М., Бусыгин А.Н., Махоткин И.А. и др. Каталитическое окисление оксида углерода (II) для очистки газовых выбросов. / В сб. Аннотация сообщений научной сессии КГТУ. Казань, 1999.

93. Пат. 3900554 США. Способ уменьшения выбросов NO_x в дымовых газах при использовании аммиака. Оpubл. 19. 08. 1975.

94. Технология аммиачной селитры / Под ред. Олевского В. М. – М.: Химия, 1978.

95. Cornells M. von den Bleck, P.I. von den Berg. The Diffichlty of Reducing Nitrogen Oxides in the Prosence of Oxyden 1. Chem. //Tech. Bio- technol. -1980. -P. 467- 475.

96. Махоткин А.Ф., Сосновский В.И. Результаты опытно-промышленных испытаний и оптимизация процесса очистки отходящих газов от окислов азота // Массообменные процессы и аппараты. - Казань: КХТИ, 1980.

97. А.с.799210. Катализатор для очистки газов от окислов азота / Сосновский В.И., Махоткин А.Ф. и др.(СССР) // БИ.— 1981—№3.

98. Махоткии А.Ф., Сосновский В.И. Исследование процесса каталитического восстановления окислов азота при атмосферном давлении // Вопросы кинетики и катализа. — Иваново: ИХТИ, 1978.

99. А.с. 1834050. Способ каталитической очистки отходящих газов от оксидов азота и азотной кислоты/Жилияков В.В., Махоткин А.Ф. и др. // БИ—1993.—№30.
100. Панарин Ю.И., Шамсутдинов А.М., Махоткин А.Ф. Расчет турбулентных характеристик потока в вихревом контактном устройстве / Деп. в ВИНТИ—№ 542 ХП-Д.-1981.
101. Амелин, А.Г., Механизм образования тумана при концентрировании серной кислоты/ А.Г.Амелин, З.Б.Бородастова // ЖПХ. – 1956. - Т.18, №5. - С.664 – 668.
102. Амелин, А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара /А.Г.Амелин. - М.: Химия, 1966. - 293с.
103. Амелин, А.Г. Технология серной кислоты/ А.Г.Амелин. - М.: Химия, 1983. - 252с.
104. Халитов Р.А. Анализ промышленных технологий и аппаратов концентрирования серной кислоты с целью снижения газовых выбросов / Р.А.Халитов, О.Ф.Корчагина, И.Р.Зарипов, А.Ф.Махоткин; КХТИ им. С.М.Кирова. - Казань, 1995. - деп. в ВИНТИ, № гос.регистр. 2052-В95.
105. Поляков, М.Я. Концентрирование серной кислоты в каплях /М.Я.Поляков. - М.: Машиностроение, 1966. - 86с.
106. Пат.3789902 США, МКИ² В01Д 1/16. Способ концентрирования разбавленных растворов кислот / Д.Б.Ринкхоф (США). 1974.
107. Пат. 2075324, МКИ В01Д1/14. Концентратор серной кислоты/А.М.Ищенко, П.Н.Любаков, К.М.Иоганов заявитель и патентообладатель Ищенко А. - № 5062100/26; заявл. 14.09.92; опубл. 20.03.97.
108. Амелин, А.Г. Дисперсность тумана, образующегося при конденсации паров на поверхности / А.Г. Амелин, Е.В. Яшке // Коллоидный журнал. – 1963. – №1. – С. 3 – 8.
109. Царева, О.В. Определение дисперсного состава тумана серной кислоты / О.В. Царева, Р.А. Халитов, А.Ф. Махоткин // Современные проблемы специальной технической химии: Мате-

риалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2007. – с. 267 – 270.

110. Разработка и результаты опытно-промышленных испытаний вихревой ферросилидовой колонны для концентрирования серной кислоты без образования тумана серной кислоты: отчет о НИР по теме 16-84 / КХТИ им. С.М. Кирова - № ГР Х31571,- Казань, 1984.

111. Ужов, В.Н. Очистка промышленных газов фильтрами / В.И. Ужов, Б.И. Мягков. – М.: Химия, 1970. – 320 с.

112. Теоретические основы очистки газов от аэрозолей волокнистыми фильтрующими материалами / Ю. Л. Юров [и др.] //Безопасность жизнедеятельности. – М.: 2004. - № 11. – Приложение.

113. Тимонин, А.С. Инженерно – экологический справочник. В 3 ч. Ч. 1. Газы/ А.С. Тимонин. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 917 с.

114. Швыдкий В.С. Очистка газов: справочное издание / В.С. Швыдкий, М.Г. Ладыгичев.- М.: Теплоэнергетик, 2002. - 640 с.

115. Мягков, В.И. Очистка промышленных газов фильтрами/ В.И. Мягков. – М.: Химия, 1970. – 356 с.

116. Кирш, А.А. Фильтрация аэрозолей волокнистыми фильтрами ФП / А.А. Кирш, А.К. Будыка, В.А. Кирш // Российский химический журнал. – 2008. – Т. L11

117. Мягков, Б.И. Волокнистые туманоуловители/ Б.И. Мягков. – М.: ЦИНТИ Химнефтемаш, 1973. – 271 с.

118. Куркин, В.П. Стекловолокнистые фильтры для улавливания туманов/ В.П. Куркин, А.Г. Амелин, Е.В. Яшке// Химическая промышленность. – 1976. – №6. – С. 453-455.

119. Кирш, В.А. Инерционное осаждение «тяжелых» аэрозольных частиц в волокнистых фильтрах/ В.А. Кирш// Теоретические основы химической технологии. – 2005. – Т. 39. - № 1. – С. 50 – 55.

120. Ерешенко Г.И. Теория фильтрации, методы расчета и конструкции фильтров / Г.Н. Ерешенко, Л.Н. Королева. – М.: Химическое машиностроение, 1986. – 107 с.
121. Пискарёв И. В. Фильтровальные ткани из стеклянного волокна / И. В. Пискарёв. – М.: Ростехиздат, 1960. – 60 с.
122. Бершев, Е.Н. Технология производства нетканых материалов / Е.Н. Бершев, В.В. Курицина, А.И. Куриленко, Г.П. Смирнов. – М.: Химия, 1982.
123. Кирш, В.А. Осаждение субмикронных аэрозольных частиц в фильтрах из ультратонких волокон/ В.А. Кирш// Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. - № 3. – С. 352 – 357.
124. Петрянов, И.В. Волокнистые фильтрующие материалы ФП/ И.В. Петрянов, В.И. Козлов. – М.: Знание, 1968. – 75 с.
125. Малахов А.М., Андреев Н.Х. Конструкционные материалы в химической промышленности. - М.: Химия, 1978.
126. Царев, Д.Л. Разработка многослойного фильтра для улова тумана серной кислоты / Д.Л. Царев [и др.] // 3 Студенческая научно-техническая конференция ИХТИ, Казань, 4 – 5 мая, 2005. – Казань: Изд-во казан. гос. технол. ун-та. – 2005. – с. 45 – 55.
127. Царева, О.В. Исследование эффективности улова тумана серной кислоты волокнистыми фильтрами / О.В. Царева, Р.А. Халитов, А.Ф. Махоткин // Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2007. – с. 145 – 151.
128. Турхан, Э.Я. Скорость концентрирования серной кислоты/ Э.Я.Турхан, Е.А.Андреева // ЖПХ. – 1939. - №6 – С. 18 – 25.
129. Опытнo-промышленная отработка процесса мокрой очистки отходящих газов после электрофильтров в эжекционном скруббере: отчет о НИР /ДНИИХТИ, г. Дзержинск, № ТТ5-609-85, 1986. - 10с.
130. Результаты опытнo-промышленных испытаний каскада

из пяти вихревых одноступенчатых аппаратов для малоотходного концентрирования серной кислоты на предприятии п/я А-7536: отчет о НИР / Каз. хим.-технол. ин-т (КХТИ); № ГР Х31571. - Казань, 1988. - 110с.

131. Создание и внедрение, высокоэффективных вихревых аппаратов для малоотходного концентрирования серной кислоты: отчет о НИР по теме 17-86 / Каз. хим.-технол. ин-т (КХТИ); № ГР Х30202. - Казань, 1987. - 134с.

132. Технология концентрирования отработанной серной кислоты в каскаде вихревых одноступенчатых аппаратов; КХТИ. – Казань, 1995. - с. Деп. в ВИНТИ, № ГР. 2488 - В95 от 23.08.95 г.

133. The physical Chemistry of Aerosols, Disc. Faraday Soc., 1960, №30.

134. Prager M., Stephens E.R., Scott W.E. Jnd. Eng. Chem., v.52, 1960, p521.

135. Concentration of spent sulphuric acid. Sulpur. 1981, p.37.

136. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung Stenkopf, Dresden und Leipzig, 1939.

137. Thomas J.S., Borker W.E., J. Chem. Soc., v.127, 1935, p.2820.

138. Hirt J.P., Pound C.M., Condensation und Evaporation nucleation and Growth Kinetics, Pergamon Press, 1963.

139. Грабовский, Р.И. Атмосферные ядра конденсации / Р.И.Грабовский. - М.: Гидрометеиздат, 1956.

140. Фукс Н.А. Механизм аэрозолей / Изд. АН СССР, 1955.

141. А.с.1230988 СССР, МКИ С01В 17/88. Способ концентрирования серной кислоты / Б.Л. Казанцев, А.Н. Катраев, В.П. Предтеченский и др. (СССР). - Оpubл. 22.07.86. Бюл. №18. - С.123.

142. Пат.2016842 Российская Федерация МПК С 01 В 17/88. Способ концентрирования серной кислоты / Махоткин А. Ф. и [др.]; заявитель и патентообладатель Казанский государствен-

ный технологический университет. - № 4945951/26; заявл. 18.06.1991; опубл. 30.07.1994, бюл. № 23. – 17 с.

143. Халитов, Р.А. Предотвращение туманообразования при концентрировании отработанной серной кислоты/ Р.А. Халитов, О.В. Царева, Е.А. Махоткина// Вестник казанского технологического университета. – Казань: 2010. - № 10. – С. 293 – 299.

144. Халитов Р.А., Петров В.И., Махоткин А.Ф. Основы сокращения газового выброса при концентрировании серной кислоты // Тезисы докладов АН СССР, 3-е Всесоюз. совещ. "Абсорбция газов", Таллин, 1987. - С.58-59.

145. Малоотходное концентрирование отработанной серной кислоты в вихревом газожидкостном потоке. Сборник научн. трудов научно- техн. конф. "Экологическое образование и охрана окружающей среды", Казань, 1999 г Махоткин А.Ф.

146. Халитов, Р.А. Исследование и аппаратурное оформление процесса концентрирования серной кислоты / Р.А.Халитов, Р.Г.Хайруллин, А.Ф.Махоткин // Тезисы докл. 3-ей Всесоюз. студ. конф. "Интенсификация тепло-массооб. проц. в хим. технологии", Казань, 1987. - 51с.

147. Халитов, Р.А. Теоретические основы малоотходной технологии концентрирования серной кислоты и разработка нового аппарата / Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин// Тезисы доклада 1V Всесоюз. научно-техн. конф., посвященной памяти засл. деятеля науки и техники ТАСССР, д.т.н., профессора Холево Н.А., ч.1. - Казань, 1987. - С.182.

148. Яшке, Е.В. Влияние различных технологических параметров на образование тумана и брызг при абсорбции сернистого ангидрида /Е.В.Яшке, В.С.Епифанов //Хим. пром, 1985, №. 1. - 44с.

149. Амелин, А.Г. Дисперсность тумана, образующегося при конденсации паров на поверхности / А.Г. Амелин, Е.В. Яшке// Коллоидный журнал. – 1963. – №1. – С. 3 – 8.

150. Ужов, В.Н Очистка газов мокрыми фильтрами/

В.Н.Ужов, АЮ. Вальдберг. - М.: Химия, 1972.

151. Амелин, А.Г. Стекловолоконистые фильтры для улавливания тумана серной кислоты / А.Г.Амелин // Хим. пром. 1965, №3.

152. Kageyama O. Plate effectincy in distillation towers with weeting and entrement // Inst. Chem. Symp. Ser., №32, 1969. p. 2-72.

153. Фетт, В. Атмосферная пыль/ В.Фетт. - М.: Издат. ин. лит-ра, 1961.

154. Lunde К.Е., Jnd. Eng. Chem., v.50, 1958, p. 293.

155. Лимонов В.Е., Варламов В.Е. / Научные записки ОПИ, 1962, № 3. - С.41.

156. Голягин, / А.В. Исследование гидродинамических характеристик вихревого аппарата/ А.В.Голягин, Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин // Электронный журнал «Исследовано в России», 2006 - №174 - С. 1622-1630,

<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/174.pdf>

157. Минимизация межтарельчатого уноса жидкой фазы для создания промышленных многоступенчатых абсорберов/ В. И. Петров [и др.]// Вестник Казанского технологического университета – Казань: 2006. - № 6. – С. 109 – 113.

158. Халитов, Р.А. Исследование гидродинамики вихревых устройств с одно – и двухсопловым входом газа / Р.А.Халитов, А.Ш.Шарипов, А.А.Файзрахманов, А.Ф.Махоткин // Воспламенение и горение конденсированных систем, излучение пламен: Материалы докладов Международной научно-технической и учебно - методической конференции. – Казань: КГТУ, 2001. – С. 142 – 143.

159. Халитов Р.А. Исследование гидродинамики и массообмена вихревого устройства / Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин, О.Ф.Корчагина; КХТИ. – Казань, 1994. - с. - Деп. в ВИНТИ, № ГР 1563-В94.,

160. Халитов, Р.А. Исследование гидродинамических характеристик вихревого аппарата: метод. указания / Казан.гос. тех-

нол. ун-т; сост.: А.В.Голягин, Р.А.Халитов, И.А.Махоткин. Казань, 2007, 38 с.

161. Халитов, Р.А. Разработка и исследование гидродинамических характеристик первой ступени вихревой колонны концентрирования серной кислоты / Р.А.Халитов, А.Ш.Шарипов, А.Ф.Махоткин // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: 2011. - №21. - С. 194 – 199.

162. Халитов Р.А. Исследование гидродинамических характеристик вихревой контактной ступени для малоотходного концентрирования кислот / Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин, О.Ф.Корчагина, И.Р.Зарипов; КХТИ. – Казань, 1994. - 12 с. - Деп. в ВИНИТИ, № гос.регистр. 1562-В94.

163. Халитов, Р.А. Исследование брызгоуноса жидкости из вихревой ступени колонны концентрирования серной кислоты / Р.А.Халитов, А.Ш.Шарипов, А.Ф.Махоткин// Вестник Казанского технологического университета. – Казань: 2011. - №21. - С. 199 – 203.

164. А.с. №1713155 А1 МПК В 01 D 3/32. Колонна концентрирования и денитрации кислот / Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин и др.; заявитель и патентообладатель Казанский химико-технологический институт им. С.М.Кирова №4621506/26 заявл. 19.12.88; опубл.03.05.91.

165. Ващенко, П.И. Химически стойкие отливки / П.И.Ващенко - М.: Машиностроение, 1946.

166. А.с.836199 СССР. Модифицированный медистый ферросилид / Д.П. Осаул, А.И. Осаул, И.П. Волчок и др. (СССР).

167. Результаты опытно-промышленных испытаний вихревой ферросилидовой колонны концентрирования серной кислоты: отчет о НИР/ КХТИ им. С.М. Кирова, № ГР Г-30-89, Казань, 1990. - 115с.

168. Кадер, Б.А. Массоперенос у шероховатой поверхности в предельном случае / Б.А.Кадер // ТОХТ, 1986, - Т.19, №3. - С.390-391.

169. Харин, В.Ф. Эффективные формы шероховатых поверхностей при интенсификации процессов теплообмена / В.Ф.Харин, Н.А.Николаев // Сб. Машины и аппараты химической технологии. - Казань, 1974. Вып.2. - С.15-19.

170. Патент РФ, № 2071804 RU, Массообменная колонна вихревого типа. Б.И. №2,1997г. Р.А.Халитов, А.Ф. Махоткин, З.Г.Фаттахов

171. Халитов, Р.А. Вихревая малоотходная технология концентрирования серной кислоты/ Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин, А.Ш.Шарипов // Вестник БГТУ № 8 - С.204 - 205.

172. Интенсификация и аппаратное оформление кислотных производств: отчет о НИР по теме 16-88 / КХТИ им. С.М. Кирова, № ГР 01880061434, Казань, 1989. - 115с.

173. Методы определения концентрации оксидов серы, паров и тумана серной кислоты в газе: Метод. указания /А.Ф. Махоткин [и др.]. – Казан. гос. технолог. ун – т. – Казань, 2002. – 40 с.

174. Методы отбора проб для определения массовых концентраций газообразных компонентов: Метод. указания / А.Ф. Махоткин [и др.]. – Казан. гос. технолог. ун – т. – Казань, 2002. – 20 с.

175. Методы определения массовых концентраций туманов азотной и серной кислот и их суммарной массовой концентрации: Метод. указания / А.Ф. Махоткин [и др.]. – Казан. гос. технолог. ун – т. – Казань, 2002. – 20 с.

176. Шарафисламов, Ф.Ш. Абсорбция двуокиси серы различными сорбентами / Ф.Ш.Шарафисламов. Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин // Воспламенение и горение конденсированных систем, излучение пламен: Материалы докладов Международной научно-технической и учебно - методической конференции. – Казань: КГТУ, 2001. – С. 141 – 142.

177. Концентрирование серной кислоты в вихревой ферросилидоловой колонне: Директивный технологический процесс. / КХТИ им. С.М. Кирова, - Казань, 1990. - 163с.

178. Исследование эффективности улова тумана серной кислоты волокнистыми фильтрами: метод. указания/ Р.А. Халитов,

О.В.Царева, А.Ф.Махоткин// Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2005—24 с.

179. Царева, О.В. Анализ закономерностей гидравлического сопротивления смоченных волокнистых фильтрующих материалов / О.В. Царева, Р.А. Халитов, Е.А. Махоткина // Вестник казанского технологического университета. – Казань: 2010. - № 9. – С. 547 – 551.

180. Царева, О.В. Разработка и внедрение в производство высокоэффективного аппарата для очистки газов, содержащих туман / Наука и инновации в решении актуальных проблем города: Материалы научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Казань: Изд-во «Отечество». – 2010. – С. 99 – 101.

181. Царева, О.В. Очистка технологических газов фильтрующими материалами/ О.В. Царева, Р.А. Халитов// Актуальные проблемы социально-экологической и экономической безопасности поволжского региона. – Казань: Казанский филиал МИИТ, 2011. – Ч. 2. – С. 49 – 55.

182. Абдурахманова, Ф.Ф. Исследование эффективности улова тумана серной кислоты новыми волокнистыми фильтрующими материалами / Ф.Ф. Абдурахманова, О.В. Царева, Р.А. Халитов // 9 Республиканская школа студентов и аспирантов «Жить в 21 веке». – Казань: Казан. гос. технол. ун-т. – 2010. – с. 21 – 24.

183. Абдурахманова, Ф.Ф. Разработка брызготуманоуловителя для очистки отходящих газов в производстве серной кислоты/ Ф.Ф. Абдурахманова, О.В. Царева, Р.А. Халитов// НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ: Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 4-х частях. – Новосибирск. – Изд-во НГТУ, 2010 – с. 278 – 280.

184. Разработка и исследование высокоэффективных способов и аппаратов улова и уничтожения токсичных веществ: отчет о НИР по теме 16-84/ КХТИ им. С.М. Кирова, №. ГР Х3И571. - Казань, 1987. - 48с.

185. Решение проблемы охраны воздушного бассейна пред-

приятия: отчет о НИР по дог.108-79/ КХТИ им. С.М. Кирова, - Казань, 1984. - 85с.

186. Разработка новых способов очистки отходящих газов, концентрирования серной кислоты и аппаратное оформление процессов: отчет о НИР по теме 68-84 / КХТИ им. С.М. Кирова. № гр Х33218, Казань, 1987.

187. Разработка системы охлаждения и улова брызг отходящих газов установки малоотходного концентрирования серной кислоты в вихревой колонне.: отчет о НИР по теме 16-88. / КХТИ им. С.М. Кирова. № ГР Г-30-89. Казань, 1990. - 35с.

188. Халитов, Р.А. Разработка и внедрение новых конструкций брызготуманоуловителей для улова брызг и тумана серной кислоты // Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2006. – с. 637 – 639.

189. Халитов, Р.А. Разработка системы очистки технологических газовых выбросов при концентрировании азотной и серной кислот / Р.А. Халитов [и др.] // Международная конференция " Воздух-98". - г.Санкт-Петербург, 1997. – с. 53 – 54.

190. Халитов, Р.А. Разработка смесительного воздухонагревателя для малоотходной технологии концентрирования серной кислоты/Р.А.Халитов, Т.М.Магсумов, С.Е.Петров, А.В.Голягин, А.Ф.Махоткин // Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2007. – с. 524 – 527.

191. Халитов, Р.А. Результаты опытно-промышленных испытаний смесительного воздухонагревателя/ Р.А.Халитов, Т.М.Магсумов, С.Е.Петров, А.В.Голягин, А.Ф.Махоткин// Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2007. – С. 571 – 575.

192. Халитов, Р.А. Малогабаритный холодильник серной кислоты / Р.А. Халитов, О.В. Царева // Актуальные проблемы социально-экологической и экономической безопасности поволжского региона. – Казань: Казанский филиал МИИТ, 2011. – Ч. 2. – С. 55 – 58.

193. Свид. на полез. мод. 18442RU. Холодильник технической серной кислоты. / Р.А.Халитов, А.Ф.Махоткин, С.Е.Петров и др.; заявитель и патентообладатель Халитов Р.А. - №2000131982/20; заявл. 18.12.00; опубл. 20.06.01.

194. Шамсутдинов, А.М. Энерготехнологическое комбинирование в производстве нитроэфиров/ А.М.Шамсутдинов, А.Ф.Махоткин, Р.А.Халитов, А.Г.Новширванов// Промышленная энергетика. - 2000, - №1. - С.47-49.

195. Шамсутдинов, А.М. Экология при энергокомбинировании процесса концентрирования серной и абсорбции азотной кислот/ А.М.Шамсутдинов, А.Ф.Махоткин, Р.А.Халитов, А.Г.Новширванов //Тезисы докладов Всеросс. молод. конф. "Проблемы энергомашиностроения" 1996. – С. 96 – 98.

196. Шамсутдинов, А.М. Экологическая очистка газов в производстве нитроэфиров / А.М.Шамсутдинов, А.Ф.Махоткин, Р.А.Халитов, А.Г.Новширванов // Тезисы докладов Международ. конф. " Воздух-98", г.Санкт-Петербург., 1997.- С. 54 – 55.

197. Шамсутдинов, А.М. Разработка системы очистки технологических газовых выбросов при концентрировании азотной и серной кислот/ А.М.Шамсутдинов, А.Ф.Махоткин, Р.А.Халитов, А.Г.Новширванов // Тезисы докладов Международ. конф. " Воздух-98", г.Санкт-Петербург., 1997. -

198. Махоткин, И.А. Анализ ресурсных испытаний и внедрения в производство принципиально новых технологий, компактных вихревых аппаратов и высокоэффективных катализаторов очистки газовых выбросов от смеси паров и тумана токсичных веществ, углеводородов и оксидов азота для предприятий энер-

гетики России / И.А.Махоткин. Ф.Ш.Шарафисламов, И.Н.Хапугин, Р.А.Халитов и др.// Современные проблемы технической химии: Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. – Казань: КГТУ, 2004. – С. 710 – 717.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕНИТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ.....	10
1.1. Описание технологического процесса регенерации отработанных кислотных смесей.....	10
1.2. Анализ физико-химических основ и аппаратурного оформления процесса денитрации отработанных кислот и разработка путей интенсификации.....	15
1.3. Разработка и исследование вихревой колонны денитрации отработанных кислот.....	41
1.3.1. Исследование первой по ходу газа вихревой контактной ступени колонны денитрации отработанных кислот.....	66
1.3.2. Исследование гидродинамических и массообменных характеристик второй и последующих по ходу газа вихревых контактных ступеней (ВКС) колонны денитрации отработанных кислот.....	74
1.4. Разработка вихревой ферросилидовой колонны денитрации отработанных кислот и результаты опытно-промышленных испытаний.....	81
1.5. Разработка вихревой фторопластовой колонны денитрации отработанных кислот.....	88
1.6. Холодильник – конденсатор 98% азотной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами.....	91
2. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СМЕСИ ПАРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДОВ АЗОТА.....	97

2.1. Определение путей интенсификации абсорбции нитрозных газов стадии денитрации отработанных кислот.....	97
2.2. Разработка вихревого абсорбера нитрозных газов, работающего под повышенным давлением.....	130
2.3. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком.....	137
2.3.1. Теоретические основы минимизации затрат на каталитическую очистку отходящих газов.....	171
2.3.2. Разработка промышленного реактора каталитического восстановления оксидов азота и анализ результатов его внедрения в производство.....	182
3. РАЗРАБОТКА МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.....	192
3.1. Анализ известных конструкций концентраторов серной кислоты и разработка способа сокращения локальных перегревов кислоты на первой ступени контакта фаз.....	192
3.2. Основы малоотходной абсорбции паров серной кислоты на второй и последующих ступенях контакта фаз концентратора.....	225
3.3. Разработка и исследование гидродинамических и тепломассообменных характеристик первой по ходу газа ступени вихревой колонны.....	246
3.4. Разработка и исследование вихревых ферросилидовых ступеней колонны.....	261
3.5. Разработка конструкции промышленной вихревой колонны для малоотходного концентрирования серной кислоты.....	274
3.6. Техническая характеристика вихревой колонны.....	288

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ МАЛООТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ВИХРЕВОЙ ФЕРРОСИЛИДОВОЙ КОЛОННЕ.....	290
4.1. Описание малоотходного технологического процесса концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне.....	290
4.2. Результаты промышленных испытаний малоотходной технологии концентрирования серной кислоты в вихревой ферросилидовой колонне.....	298
4.3. Устройство и принцип работы брызгоуловителя.....	321
4.4. Устройство и принцип работы брызгоуловителей с рукавными фильтрующими элементами.....	325
4.5. Устройство и принцип работы смесительного воздухонагревателя.....	330
4.6. Устройство и принцип работы первичного холодильника серной кислоты.....	336
4.7. Устройство и принцип работы холодильника серной кислоты с фторопластовыми охлаждающими элементами.....	340
5. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ В ВИХРЕВЫХ АППАРАТАХ.....	347
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	353
ЛИТЕРАТУРА.....	355

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

*Халитов Рифкат Абдрахманович
Махоткин Алексей Феофилактович*

ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ
КИСЛОТ В ВИХРЕВЫХ АППАРАТАХ

Ответственный за выпуск доц. О. В. Царева

Подписано в печать 21.09.2015

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать Riso

22,32 усл. печ. л.

24,0 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ «С» 125

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68