



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61393 (13) U
(51) МПК
B01D 53/56 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ХВОСТОВИХ НІТРОЗНИХ ГАЗІВ У ВИРОБНИЦТВІ НЕКОНЦЕНТРОВАНОЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

1

(21) u201011431

(22) 27.09.2010

(24) 25.07.2011

(46) 25.07.2011, Бюл.№ 14, 2011 р.

(72) СТОЛЯРЕНКО ГЕННАДІЙ СТЕПАНОВИЧ,
ВОДЯНИК ОЛЕГ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ВЯЗОВИК
ВІТАЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, МАТВІЄНКО ОЛЕКСАНДР
ВІТАЛІЙОВИЧ

(73) ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

(57) 1. Спосіб утилізації хвостових нітрозних газів у виробництві нітратної кислоти, що полягає в поглинанні оксидів азоту озонованим розчином, який **відрізняється** тим, що процес поглинання оксидів азоту озонованими розчинами відбувається під

2

підвищеним тиском в тарілчастій абсорбційній колоні виробництва неконцентрованої азотної кислоти.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для насичення озonom використовують воду, або розчин нітратної кислоти у воді.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для внесення озонованого розчину на тарілку абсорбційної колони виробництва неконцентрованої азотної кислоти використовується форсунка, що розпилює розчин над тарілкою.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення озону до оксиду азоту (II) змінюється в межах 0,75-2,5 до 1.

Спосіб відноситься до хімічної промисловості.

Виробництво нітратної кислоти шляхом окислення аміаку та подальшою абсорбцією отриманих оксидів азоту в абсорбційній колоні тарілчастого типу досить поширений в хімічній промисловості. В цьому виробництві основною проблемою є знешкодження оксидів азоту, що містяться у відхідних газах після абсорбційної колони.

Відомий спосіб селективного каталітичного знешкодження оксидів азоту у газі, що виходить з абсорбційної колони (див. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности /Основы энвайронменталистики/: Учебник для студентов технических и технологических специальностей. 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с., ил, табл.). Суть даного методу полягає в взаємодії аміаку з оксидами азоту при підвищеній температурі (240 - 280 °C), співвідношенні аміаку до оксидів азоту 1,2-1,3:1 за об'ємом та тиску, при якому працює весь агрегат (7,0-8,0 МПа). В результаті концентрація оксидів азоту в перерахунку на NO₂ зменшується з 0,1-0,2 % об. до 5·10⁻⁴ % об., при цьому NO₂ відновлюється до елементарного азоту.

Недоліки: для знешкодження оксидів азоту необхідно використання відновника, а саме аміаку;

необхідно підігрівати технологічний газ до робочої температури каталізу; необхідна періодична зупинка агрегату для виділення утворюваних амонійних солей; спостерігаються втрати зв'язаного азоту, як аміаку, так і оксидів азоту, що приводить до зниження продуктивності схеми.

Відомий спосіб тонкої очистки відхідних газів від оксидів азоту (II) в виробництві слабкої азотної кислоти (Пат. № 58784 Україна, МПК 7B01D53/32). Суть даного методу полягає в відведенні частини потоку нітрозного газу в кількості 0,5-1 % в генератор радикалів з подальшою обробкою в зоні тихого розряду та поверненням обробленого газу в основний газовий потік. Як генератор радикалів пропонується використати озонатори. Утворені амонійні солі пропонується поглинати в окремому абсорбері водою.

Недоліки: використання озонатору ускладнює технологічний процес, оскільки необхідне підтримання постійних витрат газу; можливе утворення і накопичення нітросполук у генераторі кисневмісних радикалів, що може привести до вибуху; час контакту не повинен перевищувати 10⁻³ с; для стандартної довжини трубки озонатора -2 м необхідне створення швидкості газу 2000 м/с, що перевищує швидкість звуку; спосіб не передбачає повернення оксидів азоту в абсорбційну колону для збільшен-

(19) UA (11) 61393 (13) U

ня виробництва кінцевого продукту; необхідне встановлення додаткової абсорбційної колони для поглинання утворюваних амонійних солей; низька ступінь використання кисневмісних радикалів.

Найближчим аналогом обрано «Способ очистки хвостовых газов от окислов азота» (а.с. № 461533 от 28.10.1974 г., заявл. № 1776S94 от 24.04.1972, МКИ B01D53/16, C01B21-38). Суть способу полягає в попередньому насиченні поглиначом - тетрахлорметану озоном та подачею озонованого розчину в колону поглинання нітрозних газів, що надходять після основної колони абсорбції. Температура потоків абсорбента та потоку оксидів азоту повинна бути не більше 25 °С. Нітрозний газ, після проходження абсорбера-поглиначом повинен пройти водний вловлювач, після чого він може бути викинутий в атмосферу. Поглинач, що містить тетрахлорметан, подають в регенераційну колону, де відбувається його регенерація шляхом промивання водою, відділення від води та продувки озонвмісним газом. Тетрахлорметан використовують як компонент розчину для збільшення коефіцієнту розчинення озону. Регенований таким чином поглинач повертається в колону абсорбції оксидів азоту, а водний розчин азотної кислоти та тетрахлорметану розділяють шляхом ректифікації. Даний спосіб дає можливість досягти ступеня очищення 85-87 %.

Недоліки: необхідне використання додаткових реагентів, а саме тетрахлорметану, що підвищує собівартість очищення; необхідне встановлення додаткових апаратів абсорбції оксидів азоту та ректифікації регенераційних розчинів.

В основу корисної моделі поставлено задачу прискорення швидкості окиснення оксиду азоту (II) в оксид азоту (IV) при поглинанні оксидів азоту в абсорбційній колоні виробництва азотної кислоти з метою зниження концентрації оксидів азоту на виході з колони.

Суть корисної моделі полягає в поглинанні оксидів азоту в абсорбційній колоні виробництва неконцентрованої азотної кислоти поглиначем, що містить розчинений озон, при цьому відбувається одночасне проходження поглинання, реакцій окислення та кислотоутворення. Як поглинач для насичення озоном використовують воду, або розчин нітратної кислоти у воді. Збільшення концентрації озону в рідкій фазі досягається збільшенням тиску при поглинанні озону. Для внесення озонованого розчину на тарілку абсорбційної колони виробництва неконцентрованої азотної кислоти використовується форсунка, що розпилює розчин над тарілкою. Молярне співвідношення озону до оксиду азоту (II) змінюється в межах 0,75-2,5 до 1.

Поставлена задача вирішується шляхом окиснення оксидів азоту озоном, що міститься у воді, або розчині азотної кислоти, яка подається на тарілку абсорбційної колони. Для цього вода, або розчин азотної кислоти, відводиться з відповідної тарілки абсорбційної колони та направляється в апарат насичення озоном, в який подається озонізована або озono-киснева суміш. Після насичення озоном отриманий розчин направляється на поглинання оксидів азоту в абсорбційну колону. Озonoваний розчин для збільшення площі контак-

ту між рідкою та газоподібними фазами розпилюється над тарілкою за допомогою форсунок.

Порівняльний аналіз з прототипом дозволяє зробити висновок, що технічне рішення, яке заявляється, відрізняється від прототипу суміщенням процесу взаємодії оксидів азоту з озоном і поглинанням оксидів азоту водою з утворенням азотної кислоти в основній абсорбційній колоні виробництва, або розчином азотної кислоти, за допомогою якої відбувалася подача озону в абсорбційну колону. За заявленим способом відсутня необхідність використання додаткових органічних реагентів, а досягнення необхідного ступеню поглинання в розмірі 85-90 % відбувається за допомогою багатостадійного поглинання при використанні декількох тарілок верху абсорбційної колони. Заявлений спосіб не потребує встановлення окремих абсорбційних апаратів для поглинання оксидів азоту та використання органічних поглиначів.

Спосіб утилізації хвостових нітрозних газів у виробництві нітратної кислоти полягає в наступному.

За своєю суттю спосіб складається з хімічних та фізико-хімічних процесів. Очищення відхідного газу від оксидів азоту відбувається за рахунок їх взаємодії з озоном та поглинанням рідким поглиначем. Окислення та поглинання за прототипом відбувається у окремому апараті з використанням органічної речовини - тетрахлорметану, який попередньо насичується озоном. Окислення та поглинання оксидів азоту за заявленим способом відбувається під тиском в абсорбційній колоні, де в якості поглиначом використовується озonoваний розчин, який отриманий на верхніх тарілках цієї ж абсорбційної колони.

Запропоноване технічне рішення пояснюється кресленнями:

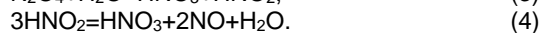
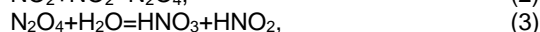
на Фіг. 1 - схема установки для однієї тарілки абсорбційної колони,

на Фіг. 2 - залежність ступеню поглинання оксидів азоту озonoваними розчинами від їх концентрації.

Технологічна схема на Фіг. 1 містить: 1 - полиця абсорбційної колони виробництва нітратної кислоти; 2 - циркуляційний насос; 3 - полиця колони насичення озоном; 4 - форсунка для розпилення озonoваного розчину.

Приклад конкретного виконання способу.

Вода, або розчин азотної кислоти, з полиці абсорбційної колони 1 циркуляційним насосом 2 подається на тарілку колони насичення озоном 3. В колону насичення озоном 3 подається озono-повітряна або озono-киснева суміш. Розчин, який насичений озоном, направляється шляхом розпилення через форсунку над тарілкою на поглинання оксидів азоту на відповідну тарілку в абсорбційну колону. При одночасному окисненні оксидів азоту озоном та поглинанні оксидів азоту відбуваються наступні хімічні реакції:



Для забезпечення циркуляції поглинача в абсорбційній колоні частина розчину направляється на нижче розташовану тарілку, а відповідна кількість озонованої води, або озонованого розчину азотної кислоти компенсується за рахунок додавання такої самої кількості розчину з вище розташованої тарілки, або води з мережі. Кількість циркулюючого поглинача та кількість поглинача, що відводиться на нижче розташовану тарілку визначається ступенем поглинання оксидів азоту.

На Фіг. 2 показана залежність ступеню поглинання оксидів азоту озонованими розчинами від початкової концентрації оксидів азоту. При використанні в якості поглинача озонованих розчинів спостерігається зменшення ступеня поглинання оксидів азоту з 99,5 % при концентрації оксидів азоту 50 мг/м^3 до 40 % при концентрації оксидів азоту 1900 мг/м^3 . Залежність наведена для молярного співвідношення озону до оксиду азоту (II) - 1,15:1, тиску 0,1 МПа та температури проведення процесу 20°C .

Без використання озонованого розчину ступінь поглинання оксидів азоту на одній тарілці в промисловому агрегаті не перевищує 5 %, а зі зменшенням концентрації оксидів азоту ще зменшується.

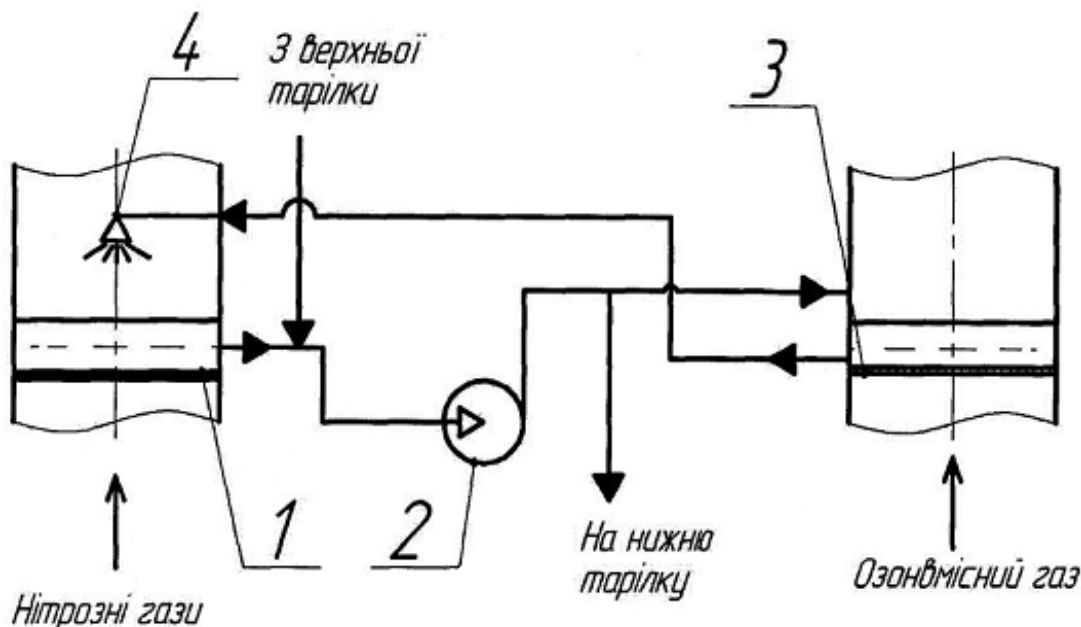
Натомість при використанні озонованого розчину ступінь вилучення, зі зменшенням концентрації, збільшується. Відмінність характеру зміни ступеню вилучення за тарілками зумовлює вилучення до 90 % оксидів азоту з нітрозного газу на одній тарілці.

Таким чином запропонований спосіб утилізації хвостових нітрозних газів приводить до повернення оксидів азоту у виробництво та збільшення виходу кінцевого продукту в агрегаті виробництва неконцентрованої азотної кислоти.

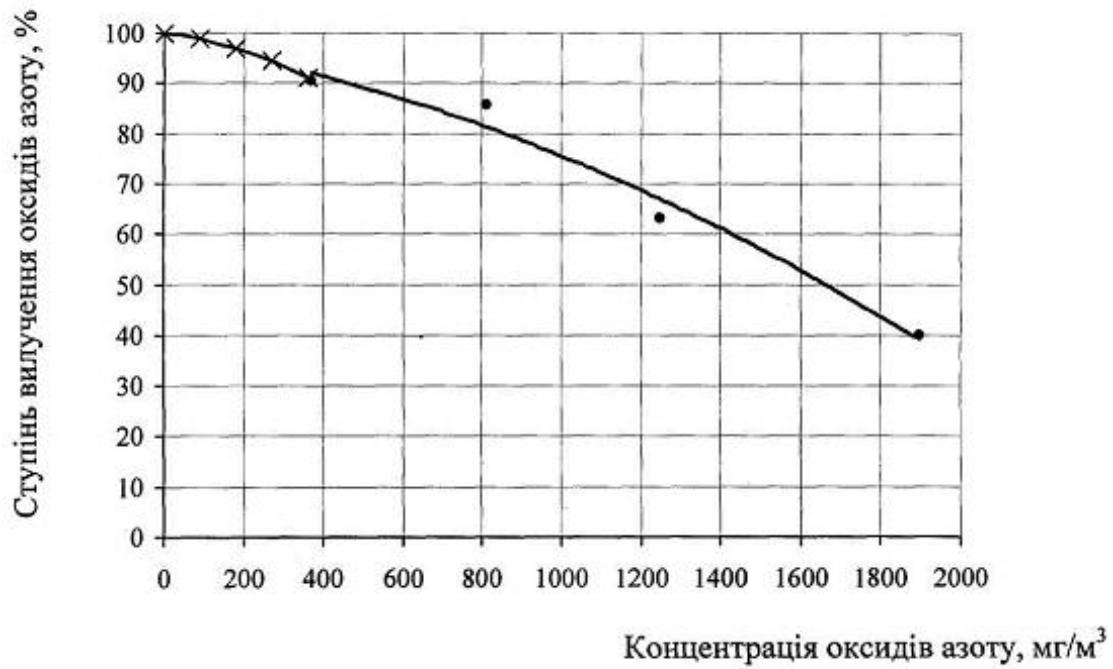
Технічне рішення, що заявляється, дозволяє створити систему одночасного швидкого поглинання та окислення оксидів азоту в абсорбційній колоні виробництва неконцентрованої азотної кислоти для діючих виробництв. Впровадження технічного рішення не потребує встановлення додаткових апаратів на шляху руху нітрозного газу.

Використання озонованих розчинів при поглинанні оксидів азоту дозволяє зменшити на 5-15 % вартість очищення газових потоків від оксидів азоту та одночасно збільшити продуктивності агрегату виробництва неконцентрованої азотної кислоти за цільовим продуктом до 5 %.

Дослідний зразок у вигляді стендової установки виготовлений та випробуваний заявником.



Фіг. 1



Фіг. 2