

УДК 661.566.7

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ N_2O ПО ГАЗОВОМУ ТРАКТУ АГРЕГАТА УКЛ-7 В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 2012 г. **Е.А. Бруштейн,**
В.И. Ванчурин^{1,2},
А.В. Яценко¹

¹ ОАО «ГИАП», Москва

² Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

Введение

Российская Федерация является участником международных соглашений по снижению антропогенных выбросов вредных газов. В отходящих газах производства неконцентрированной азотной кислоты в концентрации до нескольких сотен ppm содержится оксид азота (I), который является третьим по влиянию парниковым газом после углекислого газа и метана. Принимая во внимание значительные объемы отходящих газов и сильное воздействие оксида азота (I) на задержку тепла в атмосфере (более сильное, чем углекислого газа), очевидна актуальность снижения выбросов оксида азота (I) в атмосферу.

Оксид азота (I) образуется на стадии каталитического окисления аммиака в оксид азота (II) в контактном аппарате (КА) как один из побочных продуктов. Проходя по коммуникациям и аппаратам, реакционный газ испытывает температурные воздействия и со стороны вспомогательных материальных потоков, таких как воздух, кислый конденсат, природный газ. Так, после слоя платиноидного катализатора нитрозный газ проходит горячую зону газохода контактного аппарата до котла-утилизатора и некоторое время пребывает в области повышенных температур (865—880 °C); в абсорбере, на стадии поглощения оксидов азота, подают дополнительный воздух и кислый конденсат; на стадии каталитической очистки от оксидов азота, в зависимости от типа очистки, хвостовые газы смешиваются и реагируют с аммиаком либо природным газом.

Очевидно, что при движении по газовому тракту изменяются концентрации оксида азота (I), обусловленные его разложением, растворением в кислоте или простым разбавлением. Известно также [1], что в агрегатах, использующих низкотемпературную селективную каталитическую очистку (СКО), оксид азота (I) может образоваться в результате окисления аммиака и восстановления оксида азота (II) аммиаком.

Мониторингу концентрации оксида азота (I) по тракту агрегата УКЛ-7 производства неконцентрированной азотной кислоты посвящена работа [1], в которой изучено влияние различных факторов на образование N_2O при контактном окислении аммиака на 2-ступенчатом катализаторе и показано, что наибольшее влияние на образование N_2O оказывает температура. К сожалению, в работе отсутствуют данные о концентрации N_2O непосредственно после катализаторного слоя, который является одним из главных, а в системах с высокотемпературной каталитической очисткой (ВКО) — единственным источником его образования. Исходной точкой отбора нитрозного газа на анализ N_2O была точка анализа на уровне котла-утилизатора, при этом не учитывалось возможное изменение концентрации в горячей зоне газохода после катализаторного слоя.

Цель настоящей работы — выявление закономерностей изменения концентрации оксида азота (I) по тракту в агрегатах производства неконцентрированной азотной кислоты, включая участок газохода непосредственно после катализаторного слоя. Наличие достоверной информации о распределении концентрации N_2O позволит обосновать место установки узла обезвреживания нитрозного и хвостового газа от оксидов азота.

Бруштейн Е.А. — пенсионер, в н.в. не работает. Тел.: (495) 469-01-22.
E-mail svetlavasina@yandex.ru

Ванчурин В.И. — д-р техн. наук, проф. РХТУ им. Д.И. Менделеева.
Тел.: (905) 749-59-93. E-mail vanchourin@mail.ru

Яценко А.В. — зам. начальника коммерческого отдела ОАО «ГИАП».
Тел.: (495) 916-67-74. E-mail yasher78@mail.ru

Эксперименты и обсуждение

Объектами обследования были 9 агрегатов УКЛ-7 ОАО «НАК «Азот»», переведенных на 2-ступенчатое окисление аммиака. При этом I ступень катализаторного слоя в агрегате 1 состояла из слоя платиноидных сеток производства «Umicore», на остальных УКЛ-7 были установлены сетки производства «ЕзОЦМ». На II ступень окисления был загружен блочный катализатор ИК-42-1 в виде квадратных призм высотой 5 см с основанием $7,5 \times 7,5$ см, с каналами квадратного сечения 5×5 мм и толщиной стенок 1,5 мм.

Агрегаты 1–3 и 6–9 оснащены высокотемпературной каталитической очисткой хвостовых газов (ВКО), агрегаты 4 и 5 — низкотемпературной селективной очисткой (СКО).

Отбор образцов газа проводили в тех точках по тракту агрегата УКЛ-7, где следует ожидать наиболее существенных изменений концентрации N_2O : после поворотной камеры котла, абсорбционной колонны, перед реактором ВКО или СКО и после турбины.

Пробы нитрозного и хвостового газа отбирали в газовые пипетки с кранами методом продувки и анализировали методом газовой хроматографии, разработанным для количественного определения N_2O в составе нитрозных газов в интервале от 0,05 до 0,50 об.% в работе [1]. В качестве эталона сравнения использовали газовую смесь, содержащую 2000 ppm N_2O в гелии.

В агрегатах УКЛ-7 отсутствует точка анализа на выходе из катализаторного слоя, поэтому недостающие значения по концентрации N_2O после катализаторного слоя нами определены расчетным путем на основе данных, полученных в опытном реакторе рабочим диаметром 0,15 м, смонтированном в цехе

производства неконцентрированной азотной кислоты 1-й очереди ОАО «Акрон» (г. Великий Новгород) и функционирующем в режиме промышленного реактора агрегата УКЛ-7 [2]. В качестве катализаторного слоя были использованы платиноидные вязанные сетки с толщиной проволоки 0,076 мм, изготовленные на ОАО «ЕзОЦМ» из сплава № 5 и содержащие, мас. %: Pt — 81, Pd — 15, Rh — 3,5 и Ru — 0,5 (ГОСТ 13498—79). Количество сеток варьировалось: 14; 12; 10 и 9.

Нагрузка на реактор по аммиачно-воздушной смеси (АВС) составляла около $500 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ($60000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ в пересчете на режим работы агрегата УКЛ-7) при концентрации аммиака в смеси 10,3–10,7 об.%, температуру конверсии поддерживали на уровне 880–890 °С.

Определение концентрации N_2O в опытном реакторе проводили сразу после платиноидных сеток (т. А₁, концентрация c_1) и на расстоянии 0,3 м ниже сеток (т. А₂, концентрация c_2). Результаты измерения концентраций N_2O в этих точках и выход NO приведены в табл. 1. Из них следует, что изменение числа платиноидных сеток от 9 до 14 практически не влияет на концентрацию N_2O в нитрозном газе (c_1). Можно полагать, что образование N_2O происходит в слое платиноидного катализатора на первых по ходу газа сетках, находящихся в зоне температур ниже оптимального значения, равного ≈ 920 °С [3].

На участке между т. А₁ и т. А₂ происходит снижение концентрации N_2O в среднем на 10 %, которое мы объясняем разложением N_2O в объеме реактора под действием высокой температуры. В работе [4] приведены данные, свидетельствующие о термическом разложении N_2O при температуре 890 °С и скорости газа 2,2 м/с. Исходя из этих данных, нами рассчитано изменение относительной концентрации N_2O в зависимости от времени пребывания газа в горячей

Таблица 1

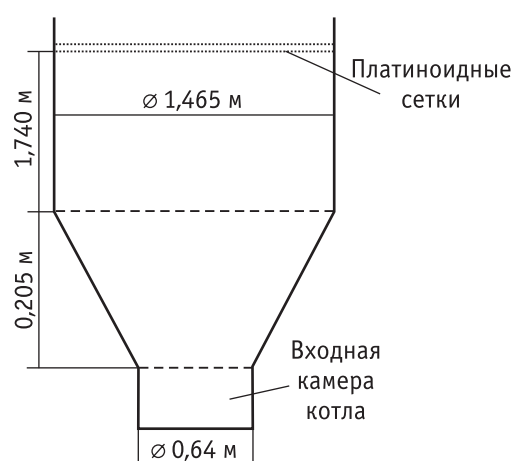
Выход NO и концентрации N_2O (c_1 , c_2) в опытном реакторе при различном количестве платиноидных сеток (нагрузка по АВС – $500 \text{ нм}^3/\text{ч}$, концентрация NH_3 – 10,3–10,7 об.%, температура 880–890 °С)

Число сеток	После платиноидных сеток		Ниже сеток на 0,3 м	Убыль концентрации N_2O^* , %
	Выход NO, %	c_1 , ppm	c_2 , ppm	
14	94,3	3120	2885	7,5
12	91,8	2904	2610	10,0
10	91,7	3030	3286	10,9
9	89,7	2934	2576	12,0
* $100 \% (c_1 - c_2)/c_1$.				

зоне реактора. Время пребывания нитрозного газа в горячей зоне (865—880 °С) после катализаторного слоя на участке длиной 0,3 м при линейной скорости газа ≈ 5 м/с равно 0,06 с. Для этого времени расчетная убыль концентрации N_2O , согласно [4], также составляет 9—10 %.

На основании результатов экспериментов и, полагая справедливыми данные, приведенные в работе [4], определив время пребывания нитрозного газа в объеме горячей зоны, можно оценить концентрацию N_2O на выходе из катализаторного слоя в промышленном аппарате. Основные габариты горячей зоны газохода КА в агрегате УКЛ-7, по которому нитрозные газы поступают после катализаторного слоя в котел-утилизатор, приведены на рисунке.

Результаты расчета времени пребывания нитрозного газа в горячей зоне газохода и соответствующая ему убыль концентрации N_2O в зависимости от нагрузки по АВС сведены в табл. 2. Из них следует, что за время прохода нитрозного газа от катализаторного слоя до котла, т.е. в горячей зоне газохода КА, должно происходить снижение концентрации N_2O в среднем на 44 %.



Основные габариты горячей зоны газохода контактного аппарата в агрегате УКЛ-7

Результаты мониторинга концентрации N_2O в нитрозном и хвостовом газах в различных точках по тракту девяти агрегатов УКЛ-7 на ОАО «НАК «Азот»» приведены в табл. 3. Измеренные значения концентрации N_2O в нитрозном газе после поворотной камеры котла лежат в диапазоне

Таблица 2

Убыль концентрации N_2O в нитрозном газе в горячей зоне на выходе из катализаторного слоя в агрегате УКЛ-7

Нагрузка по АВС, при н.у., м ³ /ч	Линейная скорость АВС, при р.у., м/с	Время пребывания нитрозного газа в горячей зоне газохода, с	Убыль концентрации N_2O , %
60500	6,6	0,36	40,0
55000	6,0	0,40	44,0
45000	4,9	0,44	47,0

Примечание. Н.у. – нормальные условия; р.у. – рабочие условия.

Таблица 3

Значения концентрации N_2O в газе в точках отбора проб по тракту агрегатов УКЛ-7 на ОАО «НАК «Азот»»

Номер агрегата	1	2	3	6	7	8	9	4	5	
Система очистки хвостовых газов	ВКО						СКО			
Точки отбора проб газа	Концентрация N ₂ O, ppm									
1 После катализаторного слоя *	2070	3290	3000	3180	3070	2660	2610	3000	3090	
2 После поворотной камеры котла	1320	1810	1680	1780	1720	1490	1460	1680	1730	
3 После абсорбционной колонны (АК)	1010	1160	1340	1440	1120	1270	1390	1120	1410	
4 Перед реактором ВКО или СКО							1060		1410	
5 После реактора ВКО или СКО	< 20		20			< 20	52	1180	1640	
6 После турбины			18					680	1030	
* Расчетные значения концентрации N ₂ O.										

* Расчетные значения концентрации N_2O .

1320—1810 ppm. Исходя из результатов измерений, сделанных в опытном реакторе, и данных [4], можно полагать, что значения концентрации N_2O в газе на выходе из катализаторного слоя окажутся в диапазоне 2070—3290 ppm. Расчетные значения концентрации N_2O внесены в табл. 3.

На ряде агрегатов концентрация N_2O в нитрозном газе после котла и, соответственно, после платиноидных сеток значительно выше, чем на остальных. Например, на агрегатах 2—7 концентрация N_2O после котла достигает 1670—1810 ppm, в то время как на агрегатах 1, 8, 9 она соответствует более низкому уровню — 1320—1490 ppm. Эти различия можно было бы объяснить изменением поверхностных свойств платиноидных сеток с увеличением продолжительности пробега. В работе [1] выдвинуто предположение, что с увеличением пробега сеток из-за уноса платины и относительного обогащения катализатора родием происходит снижение селективности сеток, и содержание N_2O в газе начинает возрастать. Однако полученные нами экспериментальные данные не подтверждают это предположение, по крайней мере в пределах нормативного пробега сеток.

Так, пробег сеток в агрегате 2 к моменту проведения замеров составлял 1010 ч, а концентрация N_2O после котла — 1810 ppm, для агрегатов 3—9 при более длительном пробеге (1130—1429 ч) концентрация N_2O меньше (см. табл. 3). В то же время в агрегате 1 при минимальном пробеге сеток, равном 295 ч, концентрация N_2O достигает 1320 ppm.

Приведенные выше данные о разложении оксида азота (I) в горячей зоне (см. табл. 1) также не позволяют объяснить наблюдаемые различия по концентрациям N_2O после котла-утилизатора и, соответс-

твенно, после платиноидных сеток. В соответствии с [4], различия в концентрациях N_2O в агрегатах с разной нагрузкой по АВС должны быть значительно меньше. Так, из табл. 2 следует, что при варьировании нагрузки по АВС от 45000 до 60500 $nm^3/ч$ изменение концентрации N_2O в нитрозном газе не превышает 10 %.

Наиболее убедительной причиной существенной разницы в концентрациях N_2O между отдельными агрегатами УКЛ-7 представляется различие в гидродинамическом режиме течения газового потока через катализаторный слой. Несмотря на аппаратную однотипность агрегатов, невозможно обеспечить одинаковую во всех случаях укладку блочного катализатора, гарантирующую однородность газораспределения по сечению реактора. К тому же геометрические параметры используемого блочного катализатора не являются оптимальными в отношении гидродинамической стабилизации газового потока в катализаторном слое [2].

Если высказанное предположение справедливо, то в агрегатах УКЛ-7 с более высокой гидродинамической однородностью в зоне катализа должны достигаться наиболее высокие выходы NO , а концентрации N_2O будут минимальными.

В табл. 4 приведены среднесесячные (α) и средние за 6-месячный период мониторинга значения ($\alpha_{ср}$) выхода NO на разных агрегатах. Действительно наблюдается корреляция между значениями c_{N_2O} и $\alpha_{ср}$. Так, для агрегатов 1 и 9 высоким значениям $\alpha_{ср}$ (89,8—89,4) соответствуют более низкие значения c_{N_2O} (1320—1460 ppm). Более низким значениям $\alpha_{ср}$ (< 89 %, агрегаты 2—6) соответствуют более высокие значения c_{N_2O} (1680—1810 ppm).

Таблица 4

Среднесесячные (α) и средние за период эксплуатации агрегатов УКЛ-7 ($\alpha_{ср}$) значения выхода NO

Период эксплуатации	Среднесесячные значения выхода NO , α , %						
	Номер агрегата						
	1	2	3	4	5	6	9
После 1-го месяца	90,0	90,2	—	86,8	88,0	89,5	89,8
После 2-го —	90,0	90,7	—	—	89,0	90,1	90,2
После 3-го —	90,2	89,8	86,0	87,8	87,0	89,5	90,7
После 4-го —	89,7	88,0	86,7	86,8	86,4	88,3	89,7
После 5-го —	89,2	87,6	87,6	87,5	87,0	87,5	87,9
После 6-го —	90,0	88,4	88,7	88,2	86,7	89,1	88,3
$\alpha_{ср}$, %	89,8	89,1	87,2	87,4	87,3	89,0	89,4

Таблица 5

Значения удельных объемов (нм³/т) реакционного газа при прохождении газового тракта агрегата УКЛ-7 с ВКО и СКО в точках отбора проб

Агрегат УКЛ-7	Точка отбора проб					
	Перед КА	2	3	4	5	6
ВКО	3782	3888	3650	4315	4312	4741
СКО	3648	3638	3299	3302	3303	4834

После контактного аппарата нитрозные газы проходят пароперегреватель, котел-утилизатор (т. 2), при этом охлаждаются от 900 до 250—270 °С, далее проходят окислитель, подогреватель отходящих газов, холодильники-конденсаторы и освобождаются от основной массы реакционной влаги. Окисленный и охлажденный газ при 50—60 °С поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны (АК), в которую также подают кислый конденсат на орошение и воздух с оксидами азота после отдувочной колонны. В АК (т. 3) NO₂ химически связывается водой. От т. 2 до т. 3 нитрозный газ в агрегатах с ВКО и СКО претерпевает одинаковые изменения. На этом участке газ имеет относительно низкую температуру, при которой разложение N₂O не происходит, а объем газа уменьшается (табл. 5). Изменение концентрации N₂O в узле абсорбции зависит от воздействия двух факторов: от количества кислого конденсата, подаваемого на орошение в АК, в котором частично растворяется N₂O, и от количества добавочного воздуха, поступающего из продувочной колонны. В результате воздействия этих факторов имеет место тенденция к снижению концентрации N₂O в среднем на 20 %.

Далее по тракту, в связи с особенностями аппаратного оформления процессов ВКО и СКО, с газом происходят превращения, которые могут привести к уменьшению или увеличению содержания в нем N₂O. Поэтому дальнейший путь прохождения газа целесообразно рассмотреть отдельно для каждого варианта каталитической очистки.

Высокотемпературная каталитическая очистка (ВКО)

От т. 3 до т. 4: выходящие из АК хвостовые газы проходят сепаратор, подогреватели и поступают в камеру сгорания реактора очистки, где подогреваются до 380—500 °С в результате смешения с горячи-

ми дымовыми газами, полученными при сжигании природного газа. Там же они смешиваются с природным газом в количестве, необходимом для восстановления NO_x.

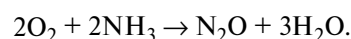
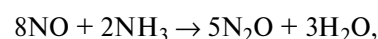
От т. 4 до т. 5: хвостовой газ проходит реактор каталитической очистки, где он разогревается до температуры 720 °С, происходит восстановление NO_x до N₂ и разложение N₂O.

От т. 5 до т. 6: после реактора очищенный хвостовой газ смешивается с воздухом, топочными газами камеры сгорания газотурбинного агрегата и при 700 °С газовая смесь поступает в газовую турбину. Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что в агрегатах 1—3 и 6—9, использующих метод ВКО, концентрация N₂O в очищенном хвостовом газе (после реактора ВКО и турбины) не превышает нескольких десятков ppm, что ниже допустимых концентраций по оксиду азота (I), определенных технологическим регламентом (50 ppm). Поэтому в этих агрегатах дополнительная очистка от N₂O не требуется.

Низкотемпературная селективная каталитическая очистка (СКО)

От т. 3 до т. 4: хвостовой газ, выходящий из АК, проходит сепаратор, подогреватели и с температурой 260—280 °С поступает в реактор селективной очистки. Дозирование аммиака на восстановление оксидов азота осуществляется перед входом газа в реактор селективной очистки (PCO).

От т. 4 до т. 5: хвостовые газы проходят PCO, в котором оксиды азота должны селективно восстанавливаться аммиаком до азота. Однако наблюдаемые на практике температурные неоднородности в слое катализатора и несоблюдение соотношения концентраций NO_x и NH₃, рекомендуемого в [1], может привести даже к увеличению концентрации N₂O в соответствии с реакциями:



Резкий скачок концентрации N₂O на 230 ppm после PCO, в т. 5 (для агрегата 5) объясняется необходимостью подачи в PCO избыточного количества аммиака из-за риска неэффективной очистки хвостового газа от NO_x, что инициирует протекание приведенных выше нежелательных реакций.

От т. 5 до т. 6: после выхода из PCO очищенный хвостовой газ смешивается с воздухом, топочными

газами камеры сгорания турбины и при температуре 700 °С смесь поступает в газовую турбину, при этом концентрация N_2O снижается. На выходе из агрегатов 4 и 5, использующих метод СКО, содержание N_2O в газе (680—1130 ppm) более чем на порядок превышает его содержание в агрегатах с ВКО.

Изменение концентрации N_2O в газе может быть связано с изменением значений объемных потоков в агрегатах с ВКО и СКО при прохождении по газовому тракту агрегата. В табл. 5 приведены удельные объемы нитрозного и хвостового газа на 1 т 100 % HNO_3 , определенные на основе схемы материальных потоков агрегатов УКЛ-7. В агрегатах УКЛ-7 с ВКО и СКО происходит увеличение объема газа на 25 и 32 %, соответственно. Но если в агрегате с ВКО объем газа возрастает дважды: перед реактором очистки (т. 4) и после турбины (т. 6), то в УКЛ-7 с СКО увеличение объема газа имеет место один раз — после турбины (т. 6). Кроме того, во всех агрегатах УКЛ-7 можно отметить уменьшение объема газа после АК (т. 3), несмотря на дополнительно поступающий в АК воздух.

Объемы выходящих потоков газа для агрегатов УКЛ-7 с ВКО и СКО близки между собой. Из-за более высокой концентрации оксида азота (I) в хвостовом газе в агрегатах с СКО его общие выбросы в атмосферу могут быть значительными. Очевидно, что в данном случае необходима дополнительная очистка хвостовых газов от N_2O . Очистку газа от N_2O нецелесообразно проводить в контактном аппарате по следующим соображениям. Во-первых, в производстве азотной кислоты, как было отмечено, в реакторе селективной очистки может происходить образование оксида азота (I). Во-вторых, учитывая, что по тракту агрегата УКЛ-7 до узла СКО происходит более чем двукратное снижение содержания N_2O , желательно не перегружать контактный аппарат с 2-ступенчатым катализатором еще одним дополнительным катализаторным слоем, высота которого может оказаться существенной. Поэтому узел очистки выхлопных газов от N_2O целесообразно разместить после узла СКО, перед газовой турбиной.

Заключение

Проведен мониторинг концентрации N_2O в нитрозном и хвостовом газе по тракту девяти агрегатов УКЛ-7 на ОАО «НАК «Азот»», использующих высо-

котемпературную каталитическую очистку (семь агрегатов) и низкотемпературную селективную каталитическую очистку (два агрегата).

В опытном реакторе (рабочий диаметр — 0,15 м), функционирующем в режиме промышленного реактора агрегата УКЛ-7, впервые определены значения концентрации N_2O на выходе из катализаторного слоя при вариации числа платиноидных сеток от 9 до 14.

Показано, что изменение числа сеток практически не влияет на концентрацию N_2O в нитрозном газе. На основании экспериментальных данных выполнен расчет концентрации N_2O после платиноидных сеток для промышленных реакторов.

В результате мониторинга установлено, что:

— значения концентрации N_2O между отдельными агрегатами УКЛ-7 существенно отличаются друг от друга, что можно объяснить различиями в гидродинамическом течении газового потока через катализаторный слой;

— в агрегатах с высокотемпературной каталитической очисткой концентрация N_2O в очищенном хвостовом газе значительно ниже допустимых концентраций и дополнительная очистка от N_2O не требуется;

— в хвостовых газах агрегатов с низкотемпературной селективной каталитической очисткой обнаружена повышенная концентрация N_2O (680—1130 ppm), что обуславливает необходимость дополнительной очистки, при этом узел очистки хвостовых газов от N_2O целесообразно разместить после газовой турбины.

Литература

1. *Пешкова Л.В.* Особенности образования и распределения оксида азота (I) в технологических потоках производства неконцентрированной азотной кислоты: Дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М. РХТУ. 2004. 122 с.
2. *Ванчурин В.И., Головня Е.В., Бруштейн Е.А.* Окисление аммиака на оксидном блочном катализаторе сотовой структуры // Катализ в промышленности. 2006. № 5. С. 52—57.
3. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* // Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 232 с.
4. *Schwefer M., Maurer R., Groves M.* // Восстановление закиси азота в отходящих газах установок азотной кислоты // Nitrogen. Vienna, 12—14 March, 2000.