

Охрана окружающей среды

УДК 66.097.3.002.8

Аэрогидродинамическая характеристика совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов

Суворин А.В.*Технологический институт**Восточноукраинского национального университета, Северодонецк*

Представлены основные гидродинамические характеристики аппарата, полученные при испытаниях разработанной технологии и укрупненной лабораторной установки для проведения совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота, содержащихся в промышленных отходящих нитрозных газах, и экстракции металлов из отработанных катализаторов. Получено уравнение, связывающее предельные нагрузки по газовой и жидкой фазам, приводящие к подвисанию жидкости в колонне. Показано, что достижение 75–85 %-й степени хемосорбции оксидов азота в рассматриваемом процессе возможно в интервале нагрузок системы по газовой и жидкой фазам соответственно 1000–2000 и 7–12 м³/(м²·ч).

Ключевые слова: хемосорбер-экстрактор, оксиды азота, аэрогидродинамическая характеристика, предельная и оптимальная нагрузка.

Представлено основні гідродинамічні характеристики апарата, отримані при випробуваннях розробленої технології та укрупненої лабораторної установки для проведення сумісного процесу хемосорбції оксидів нітрогену, що містяться у промислових нитрозних газах, які відходять, та екстракції металів з відпрацьованих катализаторів. Отримано рівняння, яке зв'язує граничні навантаження по газовій та рідинній фазах, що призводять до зависання рідини в колоні. Показано, що досягнення 75–85 %-го ступеня хемосорбції оксидів нітрогену у процесі, що розглядається, можливо в інтервалі навантажень системи по газовій та рідинній фазах відповідно 1000–2000 та 7–12 м³/(м²·год).

Ключові слова: хемосорбер-екстрактор, оксиди азоту, аерогідродинамічна характеристика, граничне та оптимальне навантаження.

Производство катализаторов связано с образованием одного из видов токсичных отходов — отходящих нитрозных газов — с содержанием оксидов азота (в пересчете на NO₂) до 2 % (об.). Образуются эти отходы при получении водных растворов нитратов металлов (традиционного катализаторного сырья), а также при термическом разложении нитратов металлов, на-

пример, в технологии катализаторов нанесенного типа. На обезвреживание 1 м³ таких отходящих газов расходуется около 0,01 м³ водного раствора товарного NaOH концентрацией 10–17 % при абсорбционной очистке или около 0,02 кг товарного аммиака при каталитической очистке. Только за счет потерь нитратной составляющей традиционного катализаторного сырья в виде

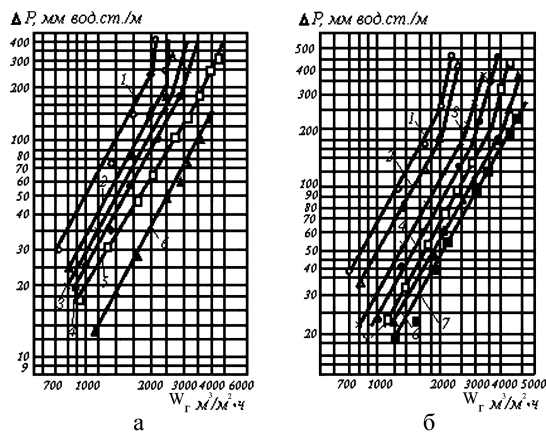


Рис.1. Зависимость гидравлического сопротивления слоя катализатора, орошаемого раствором абсорбента, от нагрузки по газу при $\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$ (а) и $\rho = 1,32 \text{ г/см}^3$ (б) и разных расходах жидкости, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$: для (а): 1 – 15,2; 2 – 11,4; 3 – 7,6; 4 – 3,8; 5 – 0,8; 6 – 0,1; для (б): 1 – 37,2; 2 – 33,4; 3 – 26,6; 4 – 17,1; 5 – 12,2; 6 – 6,1; 7 – 3,04.

оксидов азота и расхода товарных реагентов на обезвреживание степень использования сырья в производстве даже малоотходных алюмоникелевых катализаторов нанесенного типа не может превысить 74 % [1]. Одним из перспективных направлений повышения степени использования сырья в катализаторных производствах и, следовательно, повышения их экологической безопасности, является совмещение процессов утилизации двух видов промышленных отходов: отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов – с получением традиционного катализаторного сырья – водных растворов нитратов металлов [2].

Разработанная в Технологическом институте ВНУ (г. Северодонецк) технология совместной утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов предусматривает получение традиционного катализаторного сырья – водного раствора нитрата никеля. Как показано в работе [3], гидродинамический режим оказывает существенное влияние на полностью улавливания оксидов азота и, как следствие, на полностью и скорость экстракции металлов в виде растворов их нитратов из отработанных катализаторов. Поэтому целью данной работы при проведении испытаний укрупненной лабораторной установки в промышленных условиях являлось определение гидродинамических характеристик процесса, необходимых для дальнейшей его оптимизации.

При проведении испытаний разработанной технологии совместной утилизации отработанных механически высокопрочных алюмоникелевых катализаторов и отходящих нитрозных газов, образующихся при их производстве, и укрупненной лабораторной установки хемосорбер-экстрактор представлял собой колонный барботажный аппа-

рат ($h_{\text{полн}} = 2 \text{ м}$, $d_{\text{внутр}} = 0,011 \text{ м}$) с орошаемой циркулирующим абсорбентом неподвижной насадкой. Схема установки рассмотрена в [3].

Насадка представлена отработанным катализатором ГИАП-3-6Н следующего состава, % (мас.): Ni – 5,7; NiO – 1,5; Al_2O_3 – остальное. Противотоком циркулирующему абсорбенту через слой насадки прокачивались нитрозные газы такого состава: $\text{NO} + \text{NO}_2 \approx 1 \%$ (об.) (степень окисленности $\approx 70 \%$), остальное – воздух. В процессе хемосорбции-экстракции оксиды азота реагировали с водой с образованием азотной кислоты, которая взаимодействовала с компонентами отработанного катализатора с образованием нитратов металлов в растворе. Гидродинамические характеристики получены в следующих условиях: температура – 25–27 °С, плотность абсорбента – раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 1,03 и 1,32 г/дм^3 (соответствует концентрации 4 и 32 % (мас.)), высота слоя катализатора – 1 м. Гидравлическое сопротивление хемосорбер-экстрактора ΔP в зависимости от расходов газа $W_{\text{г}}$ и жидкости $W_{\text{ж}}$ показано на логарифмических сетках $\Delta P = f(W_{\text{г}})$ (рис.1). Оно имеет близкий к линейному характер для каждого значения $W_{\text{ж}}$ и плотности ρ вплоть до величин $W_{\text{г}}$, после превышения которых начинается подвигание жидкости и резкое увеличение ΔP .

Из графических зависимостей следует, что в широком диапазоне принципиально возможных на практике расходов газа и жидкости гидравлическое сопротивление слоя катализатора находится в интервале 10–250 мм вод. ст./м. Верхний предел, соответствующий подвиганию жидкости, уменьшается при снижении плотности орошения и плотности абсорбента (снижении концентрации раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), достигая 130 мм вод. ст./м практически при отсутствии орошения.

Математическая обработка представленных на рис.1 зависимостей позволяет получить уравнение, связывающее предельную плотность орошения насадки абсорбентом $W_{\text{ж}}$ и предельную нагрузку по газовой фазе $W_{\text{г}}$ при плотности абсорбента $\rho_{\text{ж}}$ в интервале 1,03–1,32 г/см^3 :

$$W_{\text{ж}} = (80,03 \rho_{\text{ж}}) \ln W_{\text{г}} - 609,3 \rho_{\text{ж}} + 1097,4.$$

Среднее квадратичное отклонение рассчитанных по этому уравнению предельных значений $W_{\text{ж}}$ и $W_{\text{г}}$ от экспериментальных $\leq 5,1 \%$.

Рассматриваемый процесс, как показали предварительные эксперименты [3], является абсорбцией, осложненной не только химической реакцией абсорбента с газом, но и химическими реакциями насадки либо с абсорбентом, либо с

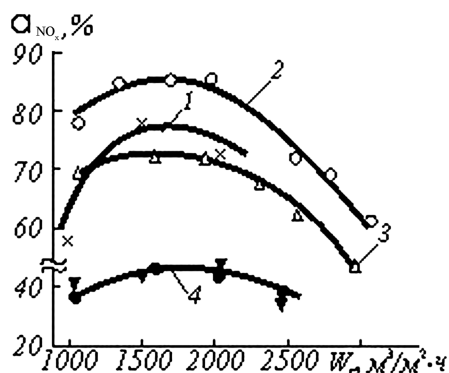


Рис.2. Зависимость степени улавливания NO_x при начальной концентрации 0,5 % (об.) от нагрузки по газу при разной плотности орошения, м³/(м²·ч): 1 – 18,1; 2 – 11,4; 3 – 7,6; 4 – 3,8. Треугольник черный – с добавкой 8 % (мас.) NH₄NO₃.

газом, либо одновременно и с абсорбентом и с газом. Естественно ожидать, что в таком процессе аэрогидродинамические условия очень сильно могут влиять не только на интенсивность хемосорбции и растворение компонентов насадки, но и на механизм процесса. Влияние нагрузок по жидкости и газу на степень поглощения оксидов азота представлено на рис.2.

На всех кривых, относящихся к разным нагрузкам по жидкости, виден максимум скорости поглощения, отвечающий 1500–2000 м³/(м²·ч). Восходящий участок кривой обусловлен увеличением турбулентности потоков газа и жидкости и соответственным увеличением массообмена. Нисходящий участок обусловлен значительным сокращением времени контакта фаз. С изменением плотности орошения кривая степени поглощения NO_x также проходит через максимум (рис.3). Обычный для водной абсорбции характер этой зависимости – кривая, выходящая на пологий участок [4], что объясняется увеличением доли смоченной поверхности насадки до полного смачивания, после чего увеличение плотности орошения не сказывается на поглощении.

В данном случае наблюдается нисходящий участок кривых в области более 12 м³/(м²·ч), что объясняется уменьшением доли поверхности катализатора, периодически освобождаемой

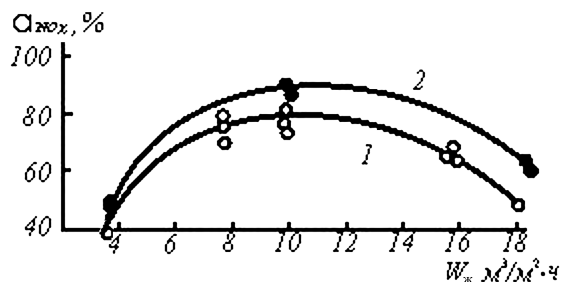
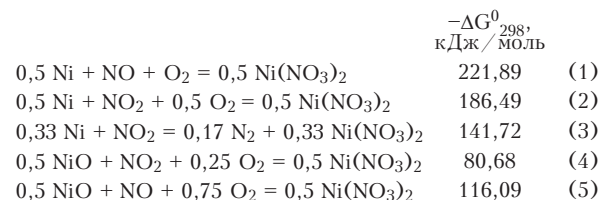


Рис.3. Зависимость степени улавливания NO_x от плотности орошения при начальной концентрации 0,5 % (об.) и разных значениях W_г, м³/(м²·ч): 1 – 1000; 2 – 2000.

от пленки жидкости, контактирующей непосредственно с газом, и уменьшением вклада реакций в процессе поглощения NO_x и, вероятно, протекающих с большей скоростью за счет предварительной адсорбции NO_x и O₂ на катализаторе:



Расчетами [5] с помощью DFT метода адсорбции и реакционной способности NO на металлических кластерах меди Cu₂₀ и Cu₁₆ установлено, что на поверхности меди стабилизируется только молекулярная форма NO. Установлено также, что механизм образования продуктов восстановления N₂ и N₂O должен включать образование на поверхности меди димерного интермедиата (O_{ad}N–NO_{ad}), хемосорбированного через атомы кислорода, который характеризуется прочной связью N–N (r_{N–N} ≈ 0,13 нм). Связывание N–N между адсорбированными молекулами NO формируется за счет электронно-акцепторного взаимодействия атомов кислорода в NO с атомами металла на дефектной поверхности меди. Рассчитанная энергия активации интермедиата (E_a = 5–10 кДж/моль) характеризует его кинетическую неустойчивость и способность к мгновенному выбросу в газовую фазу продуктов восстановления N₂ и N₂O.

Возможность адсорбции NO и O₂ при комнатной температуре на Ni, NiO и Al₂O₃ показана также в работе [6]. В рассматриваемом случае, возможно, имеет место следующий механизм: на участке катализатора, свободном от жидкости, газы NO, NO₂ и O₂ адсорбируются поверхностью дисперсных Ni и NiO. В адсорбированном состоянии протекают реакции (1)–(5) или подобные им, последующий контакт этого участка катализатора с водой приводит к растворению нитрата никеля и обновлению поверхности Ni и NiO. Далее цикл повторяется.

Для осуществления этого механизма требуется периодичность омыwania катализатора газом и раствором. Характер периодичности определяется аэрогидродинамическими условиями. Увеличение расхода газа свыше 2000 м³/(м²·ч) приводит не только к уменьшению времени контакта фаз, но и к отжигу жидкостного потока к стенкам обечайки, из-за чего все большая часть катализатора не орошается. Образовавшийся нитрат никеля с поверхности гранул катализатора смывается с меньшей скоростью, следовательно, поверхность никелевых фаз обновляется с меньшей скоростью. Это приводит к дополнительно-

му снижению степени улавливания оксидов азота из газовой фазы.

Рассмотренная зависимость степени хемосорбции оксидов азота от плотности орошения (см. рис.3) получена при нагрузках по газу 1000 и 2000 м³/(м²·ч). Вероятно, что при других значениях расхода по газу максимум кривой может сместиться из-за изменения периодичности омывания твердой поверхности гранул катализатора газом и жидкостью.

Выводы

В случае химически активной насадки аэрогидродинамические условия существенно влияют на интенсивность процесса массообмена. Это влияние имеет более сложный характер, чем в случае физической абсорбции, осложненной химической реакцией абсорбента с газом, так как изменение аэрогидродинамических условий может приводить к изменению механизма взаимодействия компонентов всех трех фаз системы.

Установлена взаимосвязь между предельной нагрузкой системы по газовой и жидкой фазам, которые приводят к подвисанию абсорбента в колонне.

Достижение 75–85 %-й степени улавливания оксидов азота в рассматриваемом совмещенном хемосорбционно-экстракционном процессе в режиме противотока газовой и жидкой фазы, орошающей слой насадки, представленной отработанным алюмоникелевым катализатором, возможно при плотности орошения жидкой фазой 7–12 м³/(м²·ч) и нагрузке по газовой фазе не более 2000 м³/(м²·ч).

Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота, содержащихся в отходящих нитрозных газах катализаторных и других производств и экстракции металлов, в виде растворов их нитратов, из механически высокопрочных отработанных катализаторов.

Список литературы

1. Суворин А.В. Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья // Экологические и ресурсосбережение. — 2003. — № 4. — С. 12–15.
2. Suvorin A.V., Sokolov V.M. Generation, Recycling and Reutilization of Waste at Production and Operation of Catalyst for Chemical Industry in the Cis // Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. REWAS – 2008, Oct. 12–15, 2008, Cancun, Mexico. — P. 1507–1515.
3. Суворин А.В., Доценко А.Д., Закотянский В.Н. Хемосорбционно-экстракционный процесс. Влияние накопления нитрата никеля в абсорбенте на степень улавливания оксидов азота // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту. — 2007. — № 11 (117), ч. 2. — С. 243–248.
4. Рамм В.М. Абсорбция газов. — М.: Химия, 1966. — 768 с.
5. Захаров И.И., Суворин А.В., Колбасин А.И., Захарова О.И. Квантовохимические DFT расчеты хемосорбции и реакционной способности NO на поверхности металлической меди Cu(100) // Журн. структур. химии. — 2007. — Т. 48. — С. 155–168.
6. Попова Н.М. Основные закономерности взаимодействия простейших газов (H₂, CO, NO, O₂) с металлами VIII группы // Каталитические реакции в жидкой фазе. — Алма-Ата: Наука, 1985. — 220 с.

Поступила в редакцию 28.01.10

The Aerohydrodynamical Characteristic of Nitrogen Oxides Chemosorbition and Metals Extraction from Spent Catalysts Combined Process

Suvorin A. V.

Technological Institute of the East-Ukraine National University, Severodonetsk

The experimental investigations of the developed technology and integrated laboratory installation for combined nitrogen oxides from outgoing nitrogen nitrose gases chemisorbition process and metals extraction from spent catalysts are executed. The main installation hydrodynamical characteristics from the obtained data are presented. The equation for maximal loads by gas and liquid phases combination is obtained. The loads resulting in uphanging of liquid in a column. It is displayed that 75–85 % nitrogen oxides chemisorptions degree achievement in examined process is possible in interval of the system loadings by gas and liquid phases of 1000–2000 and 7–12 м³/м²·hour accordingly.

Key words: chemisorber-extractor, nitrogen oxides, aerodynamics description, maximal and optimum loading.

Received January 28, 2010