

УДК 661:544.2

*Виробництво нітратної кислоти має технологічну схему без рецикла, тому гази в повному обсязі скидаються в атмосферу. Таким чином, вузол очищення «хвостових» газів у виробництві нітратної кислоти має велике значення, так як він повинен забезпечувати екологічну безпеку виробництва відповідно до сучасних вимог*

*Ключові слова: нітратна кислота, оксиди азоту (II, IV), адсорбція*

*Производство азотной кислоты имеет технологическую схему без рецикла, поэтому “хвостовые” газы в полном объеме сбрасываются в атмосферу. Таким образом, узел очистки «хвостовых» газов в производстве азотной кислоты имеет большое значение, так как он должен обеспечивать экологическую безопасность производства согласно современным требованиям*

*Ключевые слова: нитратная кислота, оксиды азота (II, IV), адсорбция*

*Production of nitrate acid has a technological scheme without re-cycle because gases fully discharged into the atmosphere. Thus, the cleaning unit “tail” of gases in the production of nitrate acid is important because it should ensure ecological safety of production in accordance to modern requirements.*

*Keywords: nitrate acid, oxides of nitrogen (II, IV), adsorption*

## ОЧИЩЕННЯ “ХВОСТОВИХ” ГАЗІВ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

**С. О. Примиська**

Кандидат технічних наук, асистент\*

Контактний тел.: (044) 406-82-12, 093-072-73-33

E-mail: prymyska@ukr.net

**Ю. О. Безносик**

Кандидат технічних наук, доцент

\*Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”

пр. Перемоги, 37, м. Київ, 03056

Контактний тел.: (044) 406-82-12

E-mail: yu\_beznosyk@ukr.net

### 1. Вступ

Компонентами шкідливих викидів у виробництві нітратної кислоти є оксиди азоту (II, IV), сумарну концентрацію яких позначають  $\text{NO}_x$ , і оксид азоту (I) -  $\text{N}_2\text{O}$ . Оксиди азоту (II, IV) надають шкідливий фізіологічний вплив вже при об'ємній частці, що перевищує 0,005%. Оксид азоту (I) - потужний парниковий і озоноруйнуючий газ. Тому пошук шляхів зменшення викидів оксидів азоту, включаючи  $\text{N}_2\text{O}$ , є актуальним і необхідним.

Неухильне зростання виробництва нітратної кислоти тісно пов'язано із збільшенням об'єму викидних газів, а, отже, із збільшенням кількості оксидів азоту, що викидаються в атмосферу. Оксиди азоту дуже небезпечні для будь-яких живих організмів. Деякі рослини ушкоджуються вже через 1 годину перебування в атмосфері, 1 мг оксидів, що міститься, в  $1\text{ м}^3$  повітря. Оксиди азоту викликають роздратування слизової оболонки дихальних шляхів, погіршення постачання тканин киснем і інші небажані наслідки.

Хвостові гази виробництва нітратної кислоти містять після абсорбційних колон від 0,05 до 0,2% оксидів азоту, які на санітарні вимоги без додаткового очищення заборонено викидати в атмосферу [1].

Одним з найбільш реальних способів утилізації оксидів азоту, забезпечуючи санітарні норми вмісту

оксидів азоту в приземному шарі атмосфери після розсіювання їх з вихлопної труби, є адсорбційно-десорбційний метод, в якому використовується безперервно циркулюючий сорбент (цеоліт).

### 2. Адсорбція/десорбція оксидів азоту на синтетичних цеолітах

Вибіркова адсорбція на цеолітах можлива і тоді, коли молекули всіх компонентів суміші досить малі і вільно проникають в адсорбційний простір. За інших умов обмінні катіони є адсорбційними центрами і визначають специфіку взаємодії при адсорбції на цеолітах молекул різної будови та електронної структури. Змінюючи природу та розмір обмінного катіона, можна підсилити чи послабити енергію адсорбції. Крім взаємодії з позитивним зарядом катіонів, молекула адсорбата зазнає сильного дисперсійного впливу з боку інших атомів, що утворюють стінки каналів цеоліту.

Для оцінки можливості влучення молекули в адсорбційну порожнину порівнюють діаметр вхідного вікна ( $d_0$ ) із критичним діаметром ( $d_{кр}$ ) самої молекули (критичний діаметр - діаметр по найменшій вісі молекули).

Таблиця 1

Критичні діаметри деяких молекул

Молекула	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO	NO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
d <sub>кр</sub> , Å	2,4	3,1	3,7	2,9	3,6	3,7	3,8	4,07

Так для видалення оксидів азоту доцільно використовувати синтетичні цеоліти Х типу (рис.1).

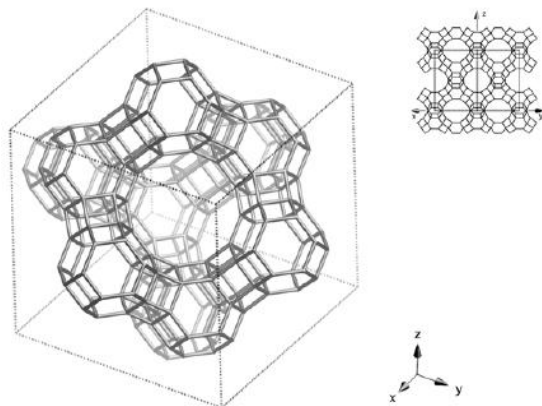


Рис. 1. Кристаліграфічна структура цеоліту типу фожазит.

Пориста структура цеолітів Х – типу (типу фожазит) утворена тривимірною системою великих порожнин, з діаметром приблизно 11,8 Å. Вікна, які ведуть з однієї порожнини в іншу, утворені 12-членими кисневими кільцями діаметром 8 - 9 Å. У цеолітів зі структурою фожазит найбільші серед цеолітів ефективний розмір вікон, вони виявляють найменший опір дифузії.

На вхід адсорбера (рис. 2) подають оксид азоту ІІ, ІV для кожного наступного експерименту до повного насичення адсорбенту (відповідно до показників на моніторі комп'ютера підключеного до мас-спектрометра), температуру протягом одного експерименту підтримують постійною.

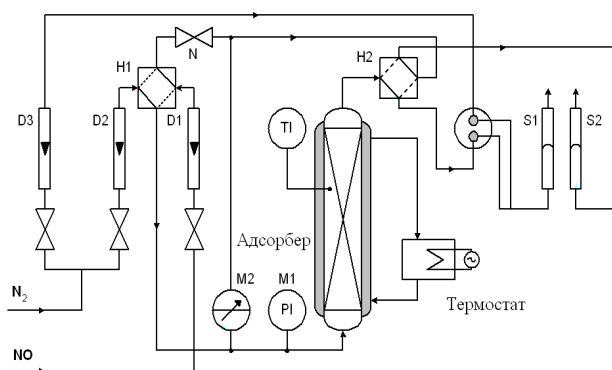


Рис. 2. Схематичне зображення експериментального устаткування: D1, D2, D3 – витратоміри; S1, S2 – вимірювачі витрати потоку мильних пузирів; H1, H2 – крани; Т1 – термопара; M1, M2 – манометри; N - голчастий вентиль.

На основі проведених експериментів отримано залежність адсорбційного поглинання газів NO, NO<sub>2</sub> з часом при різних досліджуваних параметрах.

Головною характеристикою адсорбційного матеріалу, є його адсорбційна ємність відносно конкретного адсорбату, за показаннями якої можна розрахувати необхідну кількість адсорбенту для ліквідування того чи іншого викиду. Так масу адсорбованого оксиду азоту визначали за формулою [3]:

$$m_{ad} = \frac{FP_0 M_{NO}}{RT_k} \int_{t_{tot}}^{t_H} \Delta C dt,$$

Результати розрахунку зведені до таблиці 2.

Таблиця 2

Маса поглинутого NO<sub>x</sub> на цеоліті 13X

Параметр розрахунку	Температура		
	308 К	328 К	358 К
t <sub>tot</sub> , год	0,005	0,005	0,005
$\int_{t_{tot}}^{t_H} \Delta C dt$	0,122	0,06	0,08
m <sub>NO<sub>x</sub></sub> , г	14,034	11,421	9,034
m <sub>NO<sub>x</sub></sub> , г на 100 г цеоліта	40,097	32,631	25,811
g, г/г	0,401	0,326	0,258

### 3. Розрахунок витрат на реалізацію запропонованого методу

На основі результатів експериментальних досліджень відома адсорбційна ємність цеолітів відносно деякого адсорбату. Необхідну масу цеоліту в адсорбційному реакторі для забезпечення концентрації оксиду азоту в очищених газах нижчого за ГДК розраховано за експериментальними даними.

Відповідно максимально разова ГДК оксидів азоту в атмосферному повітрі населених місць:

$$ГДК_{NO} = 0,6 \text{ мг/м}^3 = 0,44810^{-6} \times \text{м}^3/\text{м}^3 = 0,448 \times 10^{-4} \text{ ‰},$$

$$ГДК_{NO_2} = 0,085 \text{ мг/м}^3 = 0,63410^{-7} \times \text{м}^3/\text{м}^3 = 0,634 \times 10^{-5} \text{ ‰}.$$

Орієнтовний розрахунок проведено для одного агрегату, базуючись на наступні дані [4]:

- потужність виробництва нітратної кислоти одного агрегату: 13 т/год;
- об'ємна витрата газу н.у. – 8,2 м<sup>3</sup>/год;
- температура на вході в апарат – 313 К;
- початкова концентрація оксиду азоту - 0,13 ‰.

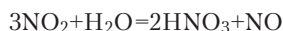
Розрахунок за моделлю, вирішення системи диференціальних рівнянь, закінчується, коли концентрація NO стає менше 0,1×10<sup>-6</sup> ‰об. Задана концентрація NO досягається при масі адсорбенту цеоліту 13X 190 кг на 1 т. моногідрату. В такому випад-

ку при діаметрі адсорбційного апарату 0,6 м, та висоті 2 м потрібно об'єм контактної маси в 2,2 м<sup>3</sup>.

Окрім того проведено розрахунок збільшення продуктивності виробництва неконцентрованої нітратної кислоти.

#### Розрахунок маси оксиду азоту (IV)

Абсорбція оксиду азоту (IV) відбувається за рівнянням:



Концентрація кислоти, що зрощує абсорбер, - 47,5 % (мас.)

Вміст води та кислоти

$$m_{\text{HNO}_3} = 1 \cdot 0,475 = 0,475 \text{ кг} - \text{ маса кислоти (у}$$

перерахуванні на 100 %-у) на вході в абсорбер;

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,475 = 0,525 \text{ кг} - \text{ маса води в } 47,5 \text{ \% - ій}$$

кислоті.

Розрахуємо кількість реагентів для одержання 1 кг кислоти (у перерахуванні на 100 %-у)

На утворення 2-х моль 100% кислоти потрібно 3 молі NO<sub>2</sub>.

$$\frac{2 \cdot 63_{\text{кМоль/кг}}}{3 \cdot 46_{\text{кМоль/кг}}} = \frac{1_{\text{кг}}}{X_{\text{кг}}}$$

$$X = \frac{1 \cdot 3 \cdot 46}{2 \cdot 63} = 1,095_{\text{кг}}$$

Маса поглиненої води на утворення 1 кг кислоти (у перерахунку на 100 %-у).

На утворення 2-х моль кислоти необхідно 1 моль води

$$\frac{2 \cdot 63_{\text{кМоль/кг}}}{18_{\text{кМоль/кг}}} = \frac{1_{\text{кг}}}{X_{\text{кг}}}$$

$$X = \frac{1 \cdot 18}{2 \cdot 63} = 0,143_{\text{кг}}$$

Маса водяної пари, яка поступає в абсорбер з нітрозними газами на утворення 1 кг кислоти (у перерахунку на 100 %-у).

$$\frac{13,95\%}{1,59\%} = \frac{1,095_{\text{кг}}}{X_{\text{кг}}}$$

$$X = \frac{1,095 \cdot 1,59}{13,95} = 0,125_{\text{кг}}$$

з урахуванням ступеня абсорбції NO<sub>2</sub> 92 %

$$\frac{0,125}{92} \cdot 100 = 0,136_{\text{кг}}$$

Для одержання 50 %-ої кислоти на 1 кг кислоти потрібно 1 кг води. На розведення отриманої кислоти може використовуватися 0,05 кг води із вступник на зрошення 47,5 %-ої кислоти. Звідси, кількість кислоти подаваної на зрошення складе 0,864/0,05=17,28 кг.

Утвориться оксиду азоту (II) 1 моль

$$\frac{2 \cdot 63_{\text{кМоль/кг}}}{1 \cdot 30_{\text{кМоль/кг}}} = \frac{1_{\text{кг}}}{X_{\text{кг}}}$$

$$X = \frac{1 \cdot 1 \cdot 30}{2 \cdot 63} = 0,238_{\text{кг}}$$

Тоді на утворення 1 кг нітратної кислоти (у перерахуванні на 100 %-у) необхідно:

NO<sub>2</sub> – 1,095 кг;

H<sub>2</sub>O – 0,136 кг.

Кислота на зрошення - 17,28 кг.

Утвориться оксиду азоту – 0,238 кг.

Усього отримаємо кислоти (у перерахуванні на 100 %-у):

17,28 + 0,475 + 1 = 9,208 кг або 2·9,208 = 18,416 кг 50 %-ої кислоти.

При використанні адсорбційно - десорбційного методу одержуємо збільшення виходу нітратної кислоти за рахунок використання NO, як джерела нітрозних газів.

Так 1 моль NO дає 1 моль NO<sub>2</sub>, в результаті утвориться NO<sub>2</sub>

$$\frac{1 \cdot 30_{\text{кМоль/кг}}}{1 \cdot 46_{\text{кМоль/кг}}} = \frac{0,238_{\text{кг}}}{X_{\text{кг}}}$$

$$X = \frac{1 \cdot 0,238 \cdot 46}{1 \cdot 30} = 0,365_{\text{кг}}$$

На утворення 1 кг нітратної кислоти (у перерахуванні на 100 %-у) з оксиду азоту (IV) потрібно NO<sub>2</sub> – 1,095 кг, отже 0,365 кг NO<sub>2</sub>, дадуть

$$\frac{0,365_{\text{кг}}}{1,095_{\text{кг}}} = \frac{X_{\text{кг}}}{1_{\text{кг}}}$$

$$X = \frac{1 \cdot 0,365}{1,095} = 0,333_{\text{кг}}$$

При цьому треба врахувати витрату кислоти на зрошення: 17,28 кг кислоти абсорбує 1,095 кг NO<sub>2</sub>, тоді 0,333 кг NO<sub>2</sub> абсорбується на X кг кислоти:

$$\frac{X_{\text{кг}}}{17,28_{\text{кг}}} = \frac{0,333_{\text{кг}}}{1,095_{\text{кг}}} \quad X = \frac{17,28 \cdot 0,333}{1,095} = 5,25_{\text{кг}}$$

За рахунок повторного використання видалених оксидів азоту, продуктивність одного агрегату зростає приблизно на 150 кг моногідрату на 1 годину.

#### Висновки

Встановлено, що синтетичні цеоліти – це не тільки високо пористий матеріал, але й високо селективний та ефективний адсорбент, який дозволяє селективно видаляти оксиди з високою ефективністю (25 - 40 г оксидів азоту на 100 г цеолітів).

За рахунок повторного використання видалених оксидів азоту, продуктивність одного агрегату зростає

приблизно на 150 кг моногідрату на 1 годину, що є вагомим внеском в економічність процесу та дозволяє

досягти зниження концентрації відкидних газів відповідно нормам ГДК.

## Література

1. Сигал И. Я. Очистка промышленных выбросов в атмосферу от оксидов серы и азота: Обзор мирового опыта работы по очистке дымовых газов в 80-90-е годы / И. Я. Сигал, В. И. Славин, В. П. Шило // НАН Украины; Институт газа. – Х.: РИП «Оригінал», 1995. – 144 с.
2. Примиская С.А. Экспериментальное исследование процессов денитрации дымовых газов на цеолитах [Текст] / С.А. Примиская, S.A. Kliche // Всероссийская научная молодежная школа – конференция химия под знаком «СИГМА» Исследования, Инновации, Технологии – Омск, 2008. – С. 185-187.
3. Prymyska S. Simulation the adsorption process of nitrogen oxides in zeolites / S.Prymyska, Yu.Beznosyk, W. Reshetilowski // Slovakia, Tatranske Matliare 26th - 30th of May 2008: Materials of the 35th International Conference of SSCHE. – p. 99.
4. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1995. – 400 с.

*Досліджено релаксаційні процеси у електрохімічно активованій воді при різних умовах зберігання. Встановлено основні механізми релаксації у католіті та аноліті. Запропоновано способи зберігання активованих розчинів для подальшого практичного використання*

*Ключові слова: електрохімічна активація, релаксація, вода, умови зберігання*

*Исследованы релаксационные процессы в электрохимически активированной воде при различных условиях хранения. Установлено основные механизмы релаксации в католите и анолите. Предложено способы хранения активированных растворов для дальнейшего практического использования*

*Ключевые слова: электрохимическая активация, релаксация, вода, условия хранения*

*Relaxation processes in electrochemically activated water under various storage conditions were investigated. Basic mechanisms of catholyte and anolyte relaxation were identified. Methods of activated solutions storing for future practical use has been proposed*

*Keywords: electrochemical activation, relaxation, liquid water, storage conditions*

УДК 621.357.12:544.6:546.212

## ВПЛИВ УМОВ ЗБЕРІГАННЯ НА ПРОЦЕСИ РЕЛАКСАЦІЇ У ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВОВАНІЙ ВОДІ

І.М. Бордун

Кандидат фізико-математичних наук, доцент\*  
контактний тел.: 067-419-05-61, (032) 258-27-39  
E-mail: bordun.igor@gmail.com

В.В. Пташник

Аспірант  
\*Кафедра інженерного матеріалознавства та  
прикладної фізики  
Національний університет "Львівська  
політехніка"  
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013  
контактний тел.: 063-040-1-040, роб. (032) 258-  
27-39  
E-mail: ptashnykproject@gmail.com

## Вступ

На даний час електроліз водних розчинів солей, електроліз розплавів, виробництво акумуляторів і гальванічних батарей є одними з найбільших галузей промисловості. Технічна цивілізація не може існувати без використання технологічних водних розчинів і чистої води. Щодня у світі виготовляються мільйони кубічних метрів різних розчинів з поперед-

ньо очищеної води і хімічних реагентів, одержуваних із природної мінеральної сировини. Одним із процесів, що має велике поширення у живій та неживій природі, є електрохімічне перетворення речовин, тобто реакції, пов'язані з електронним обміном.

Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження показують [1-5], що потенційні можливості електрохімічного кондиціонування води (очищення, зм'якшення, опріснення, знезаражування і т.д.) більш