

УДК 661.5:544.4

Гринь Г.И., Казаков В.В., Кузнецов П.В., Кучер К.А.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ
УЧЕНЫМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ В.И. АТРОЩЕНКО
В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ СВЯЗАННОГО АЗОТА**

Введение. Начиная с 80-х годов прошлого века ученые проводили широкие исследования проблемы утилизации и обезвреживания сложных многокомпонентных химических систем на основе концентрированной HNO_3 . Такие исследования выполнялись в Харьковском политехническом институте под руководством академика АН УССР В.И. Атрощенко впервые не только в Советском Союзе, но и во всем мире. Активное участие в разработке физико-химических основ для создания новых технологических процессов принимали В.В. Кутовой, В.И. Созонтов, М.М. Караваев, В.М. Каут, А.Г. Удовенко, Н.И. Смалый, В.В. Казаков, С.А. Саломахина, И.В. Волохов и др. Этими авторами проведены исследования сложных систем при различных технологических параметрах, определены оптимальные условия процессов, проведены испытания в промышленных условиях, что сформировало предпосылки создания новых технологических схем.

Целью работы является разработка новых технологических схем утилизации растворов концентрированной нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H_3PO_4 .

Технологические схемы утилизации растворов на основе концентрированной HNO_3 . Некондиционные растворы на основе концентрированной HNO_3 , как показали результаты теоретических и экспериментальных исследований, могут быть переработаны в нитратную кислоту, которая является сырьем для производства аммиачной или кальциевой селитры и других сложных минеральных удобрений, несколькими способами [1–4]:

- непосредственным разбавлением водой или слабой нитратной кислотой;
- ректификацией;
- предварительным извлечением ингибиторов коррозии с помощью азотнокислых солей алюминия или кальция с последующим разбавлением или разделением обесфторенного нитроолеума.

Самым простым и эффективным способом утилизации некондиционных растворов является их непосредственное разбавление водой или слабой нитратной кислотой, проведение которого возможно на существующем промышленном агрегате производства неконцентрированной HNO_3 . Изучение химического равновесия между оксидами азота и водными растворами нитратной кислоты позволило установить влияние фтористого водорода и ортофосфорной кислоты на константу равновесия реакции кислотообразования, а исследование процессов разбавления растворов и абсорбции, образующихся при этом нитрозных газов – определить степень поглощения ингибирующих добавок. Однако, коррозионные испытания конструкционных материалов, из которых изготовлены существующие промышленные агрегаты производства слабой нитратной кислоты, показали, что даже при значительном разбавлении растворов и достижении массовой концентрации HF , равной 0,006 %, скорость разрушения металлов составляет около 10,7–11,1 г/м²·ч, в то время, как при отсутствии HF этот показатель равен 0,1 г/м²·ч.

Единственным устойчивым материалом по отношению к образуемому водному раствору нитратной и плавиковой кислот является дорогостоящий и дефицитный фторопласт. Создание установки из этого материала потребует значительных капитальных затрат. Причем установка может быть смонтирована только в составе производства нитрата кальция или азотнокислого разложения природных фосфатов, так как при получении аммиачной селитры будет образовываться фтористый аммоний – легколетучее и ядовитое вещество.

Процесс ректификации водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H_3PO_4 , является более сложным и энергоемким по сравнению с их разбавлением. С целью реализации процесса ректификации было изучено фазовое равновесие жидкость–пар в многокомпонентной системе $HNO_3-N_2O_4-H_2O-HF-H_3PO_4$ и установлено взаимное влияние веществ, находящихся в жидкой фазе, на их содержание в парах и кинетика выделения HF из этих растворов.

Исследования показали, что содержание H_3PO_4 в паровой фазе на 3 порядка ниже, чем в жидкой фазе. С ростом концентраций HF, H_2O и оксида азота (IV) в жидкой фазе содержание H_3PO_4 в парах существенно снижается вследствие образования гидратов и комплексных соединений, а также понижения температуры кипения растворов.

Содержание воды в паровой фазе прямо пропорционально ее концентрации в жидкости, а содержание HF в парах увеличивается с ростом ее концентрации в жидкости и понижением концентрации H_2O и оксида азота (IV) в системе.

На основании равновесных данных рассчитаны числа теоретических тарелок при различных флегмовых числах, которые были уточнены при изучении различных технологических и гидродинамических параметров процесса ректификации. Кинетика процесса выделения HF методом испарения в сочетании с равновесными данными дала возможность разработать конструкцию ректификационной колонны и определить ее габариты.

Проведенные физико-химические и технологические исследования показали, что паровая фаза обогащена HF, оксидами азота и нитратной кислотой, которые при ректификации выводят с дистиллятом, а в кубе получают водный раствор HNO_3 и H_3PO_4 . Полное удаление HF с дистиллятом, которое необходимо для безопасности процесса и надежности работы оборудования, не может быть достигнуто только величиной флегмового числа. Для этого необходимо также разделение флегмы на два потока и подача одного из них в верхнюю, а другого в нижнюю части зоны испарения раствора.

С учетом полученных научно-исследовательских результатов и технических решений разработана технологическая схема утилизации водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H_3PO_4 , методом ректификации. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.

Процесс ректификации проводят при атмосферном давлении. Раствор, содержащий 68,0 % HNO_3 , 25,0 % N_2O_4 , 5,0 % H_2O , 0,7 % HF и 1,3 % H_3PO_4 из емкости 1 подают погружным насосом 2 в верхнюю часть ректификационной колонны 3 на орошение зоны испарения. Пары нитратной кислоты, оксидов азота и фтористого водорода с температурой 65–75 °С через брызгоотделитель, расположенный вверху колонны, поступают в водяной холодильник-конденсатор 8, в котором при 45–50 °С конденсируется часть нитратной кислоты. Парожидкостную смесь разделяют в сепараторе 9. Паровую фазу, содержащую 69,2 % HNO_3 , 30,0 % N_2O_4 и 0,8 % HF из сепаратора 9 направляют в охлаждаемый рассолом с температурой $-12 \div -16$ °С холодильник-конденсатор 10, из которого жидкую фазу с температурой $-5 \div -8$ °С направляют в сборник 12. В сепараторе 9 жидкую нитратную кислоту делят на две части.

Одну часть нитратной кислоты направляют на орошение зоны испарения ректификационной колонны 3, а другую часть под зону испарения на орошение исчерпывающей части колонны. Подача флегмы в верхнюю и нижнюю части зоны испарения позволяет при минимальной ее высоте повысить степень выделения фтористого водорода из раствора за счет обеспечения высокой концентрации HNO_3 во всем объеме зоны испарения.

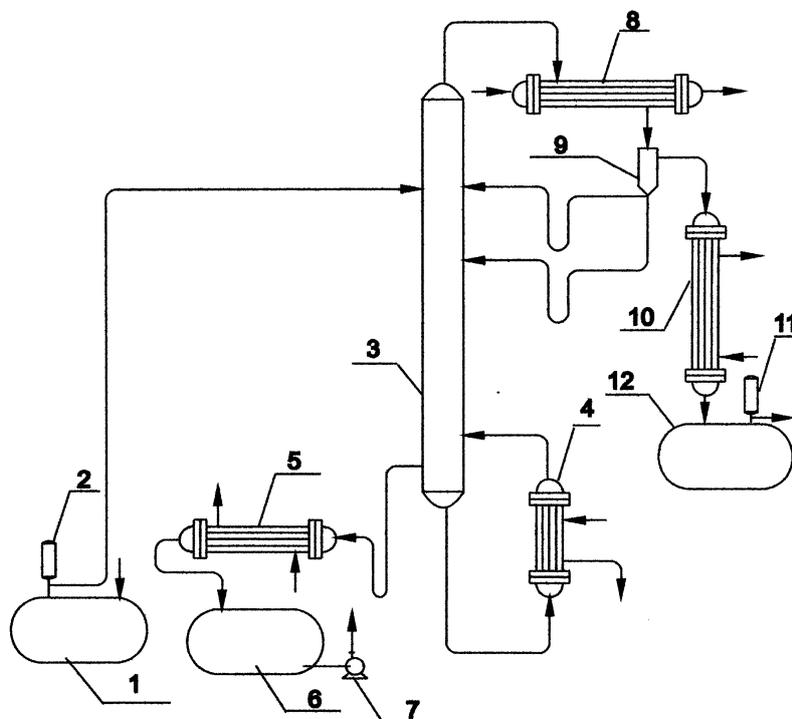


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема утилизации водных растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту методом ректификации: 1 – емкость; 2, 7, 11 – насос; 3 – ректификационная колонна; 4 – кипятильник; 5 – холодильник; 6, 12 – сборник; 8, 10 – холодильник-конденсатор; 9 – сепаратор

Из зоны испарения водный раствор HNO_3 и H_3PO_4 поступает на орошение исчерпывающей части ректификационной колонны 3, где он обедняется нитратной кислотой и его температура повышается до $122\text{ }^\circ\text{C}$. Из куба ректификационной колонны 3 68 %-ю HNO_3 , содержащую 6 % H_3PO_4 , подают в водяной холодильник 5, из которого с температурой $40\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ направляют в сборник 6.

Водный раствор нитратной и ортофосфорной кислот используют в производстве аммиачной и кальциевой селитры или сложных минеральных удобрений, а нитроолеум направляют на приготовление кондиционного раствора нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H_3PO_4 .

При переработке 1000 кг некондиционного раствора получают 830 кг кондиционного нитроолеума и 170 кг водного раствора HNO_3 и H_3PO_4 . Затраты тепла составляют 1300 кДж, а холода – 970 кДж.

Технологическая схема утилизации водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H_3PO_4 , методом ректификации дает возможность на 83 % регенерировать продукт, что целесообразно при его дальнейшем потреблении. При отсутствии потребности необходима такая технология, которая позволит получать другие полезные продукты. Одним из реальных и эффективных вариантов реализации технологического процесса утилизации растворов является предварительное извлече-

ние из них фтористого водорода с помощью азотнокислых солей алюминия или кальция, которые образуют нерастворимые фториды в системе. Теоретические исследования, подтвержденные изучением физико-химических свойств системы и технологическими испытаниями, в ходе которых были установлены оптимальные параметры полного извлечения фтористого водорода, позволили разработать способ утилизации растворов. Показано, что существенное влияние на степень извлечения HF оказывает время взаимодействия, исходное соотношение реагентов, концентрация HNO_3 и содержание H_3PO_4 . Полное извлечение HF может быть достигнуто при избытке солей, которое необходимо для смещений равновесий реакций в сторону образования нерастворимых и трудно растворимых соединений. Образующиеся мелкодисперсные частицы необходимо отделять на фильтрующем элементе с диаметром пор не более $2 \cdot 10^{-5}$ м. Твердую фазу, содержащую нитраты, фториды и фосфаты алюминия или кальция, промывают и направляют в отвал или применяют в силикатном и гипсовом производствах. Обесфторенный водный раствор нитратной кислоты и оксидов азота, содержащий примеси фосфатов и нитратов, разделяют в отбелочной колонне. Оксиды азота используют в производстве концентрированной нитратной кислоты, а отбеленную HNO_3 разбавляют и направляют на производство аммиачной селитры. Принципиальная технологическая схема утилизации водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту, с предварительным извлечением ингибиторов коррозии представлена на рисунке 2.

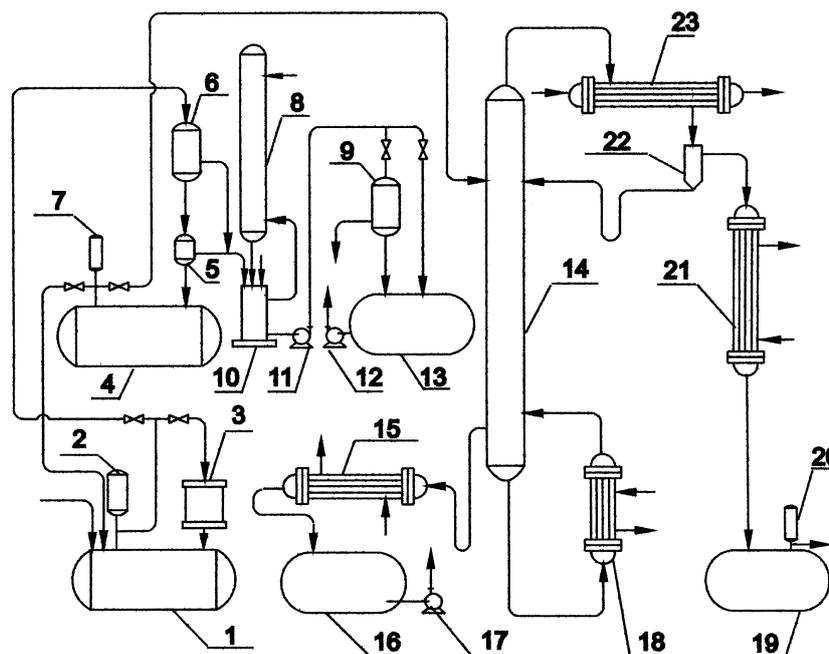


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема утилизации водных растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H_3PO_4 , с предварительным извлечением ингибиторов коррозии:

- 1, 4 – емкость; 2, 7, 20 – погружной насос; 3 – реактор; 5 – фильтр тонкой очистки;
 6, 9 – фильтр грубой очистки; 8 – абсорбер; 10 – нейтрализатор; 11, 12, 17 – центробежный насос; 13 – сборник солевого раствора; 14 – отбелочная колонна; 15 – холодильник отбеленной кислоты; 16 – сборник отбеленной кислоты; 18 – кипятильник; 19 – сборник жидких оксидов азота; 21 – конденсатор; 22 – сепаратор; 23 – головной холодильник

Технологический процесс включает следующие основные стадии:

- полное извлечение фтористого водорода и частичное выделение ортофосфорной кислоты из водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота;
- разделение обесфторенного водного раствора нитратной кислоты и оксидов азота в отбелочной колонне;
- нейтрализация твердой фазы после фильтрации суспензии.

Водный раствор нитратной кислоты и оксидов азота, содержащий фтористый водород и ортофосфорную кислоту, из емкости 1 подают погружным насосом 2 в загруженный твердым реагентом реактор 3, где происходит его растворение и взаимодействие с HF и H₃PO₄. Образующаяся суспензия из реактора 3 поступает в емкость 1. При использовании нитрата алюминия процесс циркуляции и отстаивания проводят в зависимости от концентрации нитратной кислоты в течение 2–4 часов, а при использовании нитрата кальция – 4–8 часов. После полного связывания фтористого водорода в нерастворимые соединения суспензию из емкости 1 погружным насосом 2 подают последовательно через фильтр грубой очистки 6 и фильтр тонкой очистки 5 в емкость 4.

Твердую фазу, содержащую около 30–40 % водного раствора нитратной кислоты и оксидов азота, с фильтров 5 и 6 выгружает в нейтрализатор 10, в который через абсорбер 8 подают водный раствор кальцинированной соды или гашеной извести. Суспензию перемешивают воздухом, который поступает в нижнюю часть нейтрализатора 10. При этом кислородом воздуха окисляют выделяющийся в результате реакции кислотообразования монооксид азота и таким образом предотвращают образование нитритов. Очистка выходящих из нейтрализатора 10 газов от кислых паров протекает в абсорбере 8 и далее на существующей установке низкотемпературной каталитической очистки.

Из нейтрализатора 10 суспензию подают насосом 11 на фильтр 9, откуда твердую фазу, содержащую фториды, фосфаты и нитраты, направляют в отвал, а фильтрат в сборник 13, а затем на существующую химическую очистку. Суспензия содержит безвредные компоненты, которые не создают угрозы для окружающей среды, и может быть использована в качестве добавки для аммиачной селитры.

Обесфторенный водный раствор нитратной кислоты и оксидов азота из емкости 4 погружным насосом 7 подают в верхнюю часть отбелочной колонны 14. Газообразные оксиды азота, содержащие нитратную кислоту из верха отбелочной колонны, поступают в головной холодильник 23, где при температуре 35–40 °С частично конденсируют и парожидкостную смесь отводят в сепаратор 22. Жидкую фазу из сепаратора 22 подают на орошение отбелочной колонны 14, а пары поступают в конденсатор 21, в котором полностью конденсируют при температуре –5 ÷ –8 °С, и жидкие оксиды азота направляют в сборник 19. Отбеленную 90–95 %-ю нитратную кислоту с температурой 85–90 °С из куба отбелочной колонны 14 подают в холодильник 15, из которого с температурой 25–30 °С направляют в сборник 16. Жидкие оксиды азота погружным насосом 20 из сборника 19 подают в автоклавное отделение для получения концентрированной нитратной кислоты методом прямого синтеза. Водный раствор нитратной кислоты из сборника 16 центробежным насосом 17 направляют в узел приготовления 58–60 %-й HNO₃, которую используют в производстве аммиачной или кальциевой селитры и других сложных минеральных удобрений. Кроме того, 90–95 %-ю HNO₃ можно применять для получения нитратной кислоты особой чистоты, используемой в электронной промышленности, а также для производства сложных нитрующих смесей на основе растворов HNO₃-N₂O₅.

При переработке 1000 кг водного раствора нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H₃PO₄, получают 240 кг жидких оксидов азота, 750 кг 90–95 %-й

HNO_3 . Расход реагентов составляет 50–100 кг, образуется 50 кг твердых отходов и 60 кг водного раствора солей, затраты тепла равны 336 кДж, а холода – 294 кДж.

Выводы. Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны и предложены технологические схемы переработки водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту, различными методами. Показано, что наиболее эффективным способом полной утилизации растворов является предварительное извлечение фтористого водорода с помощью азотнокислых солей алюминия или кальция и переработка обезфторенного нитроолеума в концентрированную и слабую нитратную кислоту на существующем оборудовании цеха производства концентрированной HNO_3 методом прямого синтеза.

Литература

1. Созонтов В.Г. Технологічні схеми переробки некондиційних розчинів азотної кислоти та оксидів азоту, які містять фтороводень та ортофосфорну кислоту // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 3. – С. 10–13.
2. Пат. 72175 України, МКИ 7 С 06 В 47/04, С 01 В 21/38 № 98073603 (UA). Спосіб переробки окислювача на основі азотної кислоти / Созонтов В.Г., Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Кармазін І.Г., Казаков В.В. та ін. Заявл. 07.07.1998; Опубл. 15.02.2005; Бюл. № 2.
3. Казаков В.В., Созонтов В.И., Бондарев В.Н. Переработка фторсодержащих меланжей на основе азотной кислоты в полезные продукты // Збірка тез доповідей Всеукраїнської науково – методичної конференції "Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій". – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 1996. – С. 63.
4. Исследование процесса получения аммиачной селитры из растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих ингибиторы коррозии / Казаков В.В., Кармазин И.Г., Гринь Г.И., Созонтов В.И. // Сборник трудов по технической химии. – Киев. – 1997. – С. 449–451.

УДК 661.5:544.4

Гринь Г.І., Казаков В.В., Кузнецов П.В., Кучер К.А.

РОЗРОБКА НОВИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ УЧЕНИМИ НАУКОВОЇ ШКОЛИ В.І. АТРОЩЕНКА В ГАЛУЗІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ

Розглянуто способи переробки некондиційних розчинів на основі концентрованої нитратної кислоти. Запропоновано технологічні схеми утилізації складних багатокомпонентних систем на основі концентрованої HNO_3 , які вміщують HF і H_3PO_4 . З'ясовано витрати основних компонентів при знешкодженні 1 т речовини.