

А.Б. ШЕСТОЗУБ, канд. техн. наук, доц., ДДТУ, Дніпродзержинськ,
Р.В. БЕРДО, аспірант, ДДТУ, Дніпродзержинськ,
М.А. ОЛІЙНИК, аспірант, ДДТУ, Дніпродзержинськ,
Л.А. ФРОЛОВА, канд. техн. наук, доц.,
ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ,
М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, проф., ДДТУ, Дніпродзержинськ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ ЗА ДОПОМОГОЮ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ

Наведені результати експериментальних визначень температур кипіння та значень парціальних тисків компонентів систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в областях високих концентрацій $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і температур. Досліджено технологічні умови концентрування азотної кислоти концентрованими розчинами технічної кальцієвої селітри. Отримані результати досліджень апроксимовані у вигляді математичних залежностей вмісту азотної кислоти в паровій фазі, надлишкового тиску, маси та концентрації азотної кислоти в конденсаті.

Приведенные результаты экспериментальных определений температур кипения и значений парциальных давлений компонентов систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в областях высоких концентраций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и температур. Исследованы технологические условия концентрирования азотной кислоты концентрированными растворами технической кальциевой селитры. Полученные результаты исследований аппроксимированы в виде математических зависимостей содержимого азотной кислоты в паровой фазе, избыточного давления массы и концентрации азотной кислоты в конденсаті.

The above results of experimental determinations of boiling point and the values of the partial pressures of the systems' components $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at high concentrations of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and temperature have been presented. The technological conditions of the concentration of nitric acid, concentrated solutions of technical calcium nitrate was studied. The results obtained approximated in the form of mathematical relationships nitric acid in vapor phase, pressure, mass and concentration of nitric acid in the condensate.

Азотна кислота та кальцієва селітра (КС) є поширеними продуктами азотної промисловості. Створення нових виробництва та вдосконалення існуючих на сучасному етапі потребує прогнозування та оцінки багатьох варіантів технологій. У 80-ті роки минулого століття перспективними установками виробництва концентрованої азотної кислоти вважалися установки концентрування за допомогою сольових водовіднімальних систем [1]. Так концентрування азотної кислоти за допомогою плаву нітрату магнію з метою виробництва КАК має цілий ряд переваг, але має й недоліки, до яких відносять-

ся високі температури кипіння сумішей, що містять HNO_3 , наявність закислених відходів, підвищені енерговитрати.

Для підприємств, які виробляють кальцієву селітру та азотну кислоту, доцільним є використання для концентрування азотної кислоти кальцій нітрату. З цією метою виконуються розробки зі створення технології одночасного виробництва концентрованої азотної кислоти та кальцієвої селітри.

Зокрема проводять дослідження фізико-хімічних властивостей системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в областях високих концентрацій $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і температур, для яких відсутні опубліковані дані, та процесу концентрування азотної кислоти кальцій нітратом.

Для дослідження парціальних тисків пари над водними розчинами кальцій нітрату при високих температурах і концентраціях в лабораторних умовах застосовували прилад для визначення рівноважних концентрацій в системі пара – рідина. Принципова схема зображена на рисунку 1 [2]. Прилад додатково обладнали вентилями (нижнім), за допомогою якого відбирали проби конденсату.

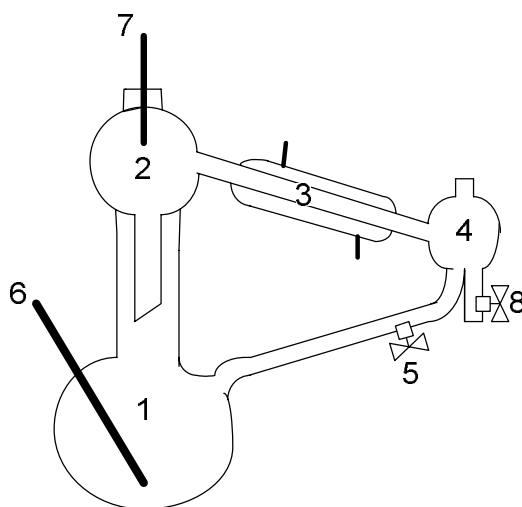


Рис. 1. Схема приладу для визначення рівноважних концентрацій пара – рідина:
1 – колба (резервуар), 2 – дефлегматор; 3 – водяний холодильник, 4 – збірник конденсату,
5, 8 – вентиль, 6, 7 – термометри для рідини та пари.

Для дослідження систем при тисках не вище атмосферного використовували прилад, виготовлений із термостійкого скла. Він складається з колби 1 об'ємом 1000 см^3 , в яку вмонтовано дефлегматор 2, холодильник 3, який охолоджується водопровідною водою, збірника конденсату 4, термометрів ртутних скляних 6,7, колбонагрівача та ЛАТРа (на схемі не показані).

Для вимірювання тиску застосовували U-подібний ртутний манометр.

Для проведення фізико-хімічних досліджень використовували поперечно очищені [3] речовини – дистильовану воду, перекристалізований кальцій нітрат та перегнану концентровану азотну кислоту.

Задану кількість досліджуваної суміші вміщали в колбу 1 та нагрівали до температури кипіння. Пара з колби, проходячи водяний холодильник 3, конденсувалися, і конденсат потрапляв в збірник конденсату 4. Верхній вентиль 5 перекритий, нижній вентиль 8 відкривали і конденсат зі збірника конденсату 4 по трубному простору і через нижній відкритий вентиль 8 потрапляв в приймач конденсату (стакан). Після того, як падала перша крапля, закривали нижній вентиль 8, відкривали верхній 5 та спрямовували конденсат в колбу 1. Одночасно, коли перекривали нижній вентиль і відкривали верхній, починали фіксувати показники температури парової і рідинної фази та тиску. За стан рівноваги вважали термін коли протягом 15 хв температура парової та рідинної фази не змінювалася.

В конденсаті визначали вміст компонентів. Масову частку азотно-кислого кальцію встановлювали комплексометричним методом по ТУ У6-13441912.004-99 [4]. Також визначали масову частку азотної кислоти за методикою [4].

За вмістом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та HNO_3 в конденсаті знаходили відповідний парціальний тиск над розчином при температурі кипіння.

Для проведення досліджень рівноважного стану із тиском вище атмосферного використовували прилад зі сталі 12Х18Н10Т. При цьому надлишковий тиск вимірювали зразковим пружинним манометром (ГОСТ 6512 (1,6 кгс/см²)) з ціною поділки 4,864 мм рт. ст. Об'єм резервуара 1000 см³, діаметр трубок 8 × 1 мм. Об'єм рідини до нижнього штуцера 675 см³. Діаметр зовнішній резервуара – 103 мм. Висота до нижнього штуцера – 72 мм. Висота циліндричної частини – 150 мм, висота до верхнього штуцера – 130 мм.

Отримані дані з температур кипіння та рівноважних парціальних тисків логічно доповнюють та розширюють вже опубліковані дані з властивостей системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [5] (рис. 2.).

Дослідження процесу екстрактивної дистиляції азотної кислоти з суміші неконцентрованої азотної кислоти і кальцієвої селітри здійснювали на класичній перегінній скляній установці з колбою об'ємом 1000 см³, яка імітувала промисловий спосіб виробництва. Застосування даної установки дозволює досліджувати процеси дистиляції азотної кислоти та її суміші з кальцієвою селітрою в широкому діапазоні температур та концентрацій.

Використовувалися аналітичні методи контролю з доступними реактивами та технічні речовини виробництва ДП «Екоантілід».

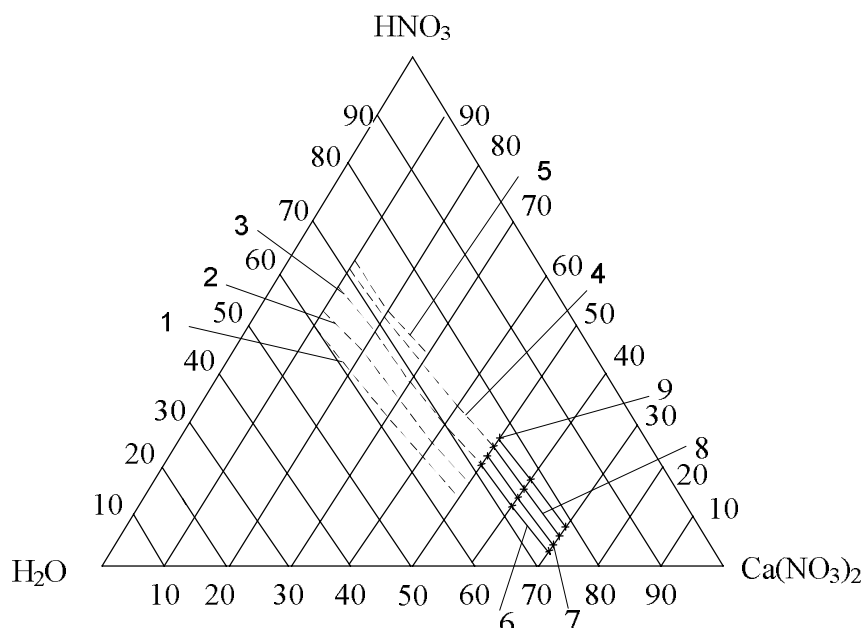


Рис. 2. Вміст HNO_3 в паровій фазі при температурі $122\text{ }^\circ\text{C}$ та 760 мм рт. ст. для концентрації системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$: відомий – 1, 2, 3, 4, 5; досліджений – 6, 7, 8, 9

Початкові розчини технічної КС, які містили $60 - 65\%$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ шляхом упарювання при атмосферному тиску доводили до потрібної ($> 80\%$) концентрації. Вміст $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у водних розчинах визначали шляхом вимірювання густини при стабільній температурі.

Наважки заданого співвідношення неконцентрованої азотної кислоти ($54,6\%$ HNO_3) та упареної КС поміщали в колбу перегінної лабораторної установки та доводили до кипіння. Конденсат збирали в колби з притертими шліфами місткістю 250 см^3 . При цьому для дослідження динаміки випаровування колби періодично замінювали при накопиченні $1 - 2\text{ г}$ конденсату. Визначення маси конденсату здійснювали послідовним зважуванням порожніх колб та колб із конденсатом з точністю до третього знаку після коми на електронних вагах серій AD и AD.R виробництва фірми «AXIS» (Польща). У конденсаті та кубовому залишку визначали концентрацію HNO_3 по методиці ГОСТ 701 – 89 [6]. Також за методикою [6] аналізували конденсат на прожарений залишок.

Зміна концентрації HNO_3 в конденсаті з часом перегонки графічно показана на рис. 3.

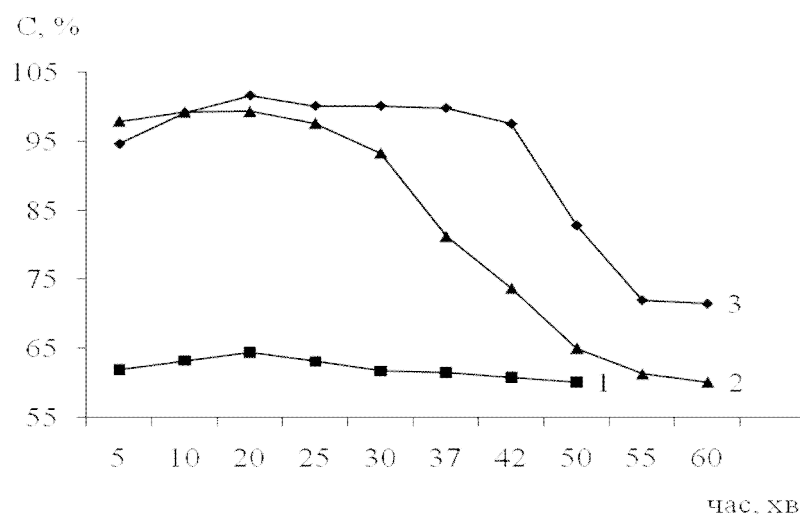


Рис. 3. Зміна залежності концентрації азотної кислоти в конденсаті від часу, концентрації КС та відношення маси КС до маси НАК:
 1 – 78 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{HNO}_3 (4 : 1)$; 2 – 83 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{HNO}_3 (4 : 1)$;
 3 – 83 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{HNO}_3 (5 : 1)$.

Встановлено, що при екстрактивній дистиляції сумішей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ отримання в парах (конденсаті) азотної кислоти надазетропної концентрації можливе при використанні вихідної КС 83 % концентрації та відношенні маси КС до маси НАК не менше 4 : 1.

Визначення вмісту прожареного залишку в конденсаті не дало значень, що перевищують показники передбачені ГОСТ 701-89.

Слід відмітити, що потрійна суміш вивчених складів при атмосферному тиску з інтенсивним виділенням пари надазетропної кислоти кипить при температурі 120 °С (перші 10 – 15 хв.). Зі зниженням концентрації азотної кислоти в кубовій суміші знижується і її вміст у парі, а також інтенсивність виведення пари (2 – 4 год.). Найменша концентрація HNO_3 в кубі становить 1,1 %, при цьому в конденсаті, який відбирали після зниження концентрації кислоти в кубі до 70,2 %, міститься 37,4 % HNO_3 . Розчин у цьому випадку кипів у кінці перегонки за температури 125 °С.

Математичною обробкою [7] експериментальних даних отримані рівняння для визначення залежностей: вмісту азотної кислоти в паровій фазі, надлишкового тиску, маси та концентрації азотної кислоти в конденсаті.

Отримані дані апроксимовані у вигляді наступних рівнянь (1) – (4):

$$Y_1 = -111,9262 - 0,0784 \cdot t + 2,5624 \cdot C_1 + 2,8905 \cdot C_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 66,1792 - 2,4007 \cdot C_1 + 1,2835 \cdot t, \quad (2)$$

$$Y_3 = 0,9373 - 0,00005 \cdot \tau + 0,021 \cdot Y_4, \quad (3)$$

$$Y_4 = -47,16212 - 0,000213 \cdot \tau + 62,0126 \cdot C_2, \quad (4)$$

де Y_1 – вміст в паровій фазі азотної кислоти, %; Y_2 – надлишковий тиск, кПа; Y_3 – концентрація HNO_3 в конденсаті, %; Y_4 – маса надазеотропної HNO_3 в конденсаті, г; C_1 – концентрація кальцій нітрату, в межах 50 – 91 %; C_2 – концентрація азотної кислоти, вище 70 %; t – температура в межах 50 – 153 °С; τ – тривалість досліду, сек.

Як видно з отриманих моделей вміст в паровій фазі азотної кислоти залежить від температури концентрації кальцій нітрату та концентрації HNO_3 .

Негативний вплив температури на вміст азотної кислоти в паровій фазі пояснюється впливом концентрацій кальцій нітрату та HNO_3 на температуру кипіння.

Концентрації HNO_3 в конденсаті залежить від тривалості досліду та маси надазеотропної HNO_3 , причому вони діють протилежно.

Встановлена можливість отримання концентрованої азотної кислоти за допомогою кальцієвої селітри. Підібрано математичний опис, який адекватно характеризує дані процеси.

Отримані дані використовуються для розробки промислових установок концентрування азотної кислоти з одночасним одержанням кальцієвої селітри.

Список літератури: 1. Справочник азотчика: в 2-х т. / под общ. ред. *Е.Я. Мельникова*. – [2-е изд., перераб.]. – М.: Химия, 1987. – Т. 2: Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Материалы, компрессоры и газгольдеры производств азотной кислоты и удобрений. Энергоснабжение производств связанного азота и органических продуктов. Техника безопасности производств связанного азота и органических продуктов. – 464 с. 2. *Шишкин К.Н.* Равновесие пар – жидкость в четырехкомпонентных смесях / *К.Н. Шишкин, А.А. Коцюба, Т.П. Ельцова* // Химическая технология. – 1965. – № 2. – С. 53 – 56. 3. *Девярых Г.Г.* Методы получения веществ особой чистоты / *Г.Г. Девярых, М.Ф. Чурбанов*. – М.: Знания. – 1976. – 64 с. 4. Селітра кальцієва розчин: ТУ У 6-1344191.003-99. – Дніпродзержинськ: ДП "Екоантилід". – 32 с. 5. *Чернышев А.К.* Концентрирование азотной кислоты с помощью водоотнимающих добавок / *А.К. Чернышев, Н.Д. Заичко, И.Н. Ципарис*. – М.: НИИТЭХИМ, 1974. – 54 с. 6. Кислота азотная концентрированная. Технические условия: ГОСТ 701-89. – [действует от 1991-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 18 с. 7. *Фролова Л.А.* Математичне моделювання та оптимізація об'єктів технології неорганічних речовин: навчальний посібник для студентів хіміко-технологічних ВУЗів / [*Л.А. Фролова, Б.І. Мельников, Ю.Д. Галівець, Н.Б. Мітіна*]. – Дніпропетровськ: Журфонд, 2010. – 208 с.