

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

БЕРДО РІТА ВАЛЕНТИНІВНА

УДК 661.56.063.94 : 631.842

**ТЕХНОЛОГІЯ СУМІСНОГО ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ ТА
НІТРАТУ КАЛЬЦІЮ ТЕТРАГІДРАТУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Дніпродзержинськ

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент

Шестозуб Анатолій Борисович,
Дніпродзержинський державний
технічний університет, м. Дніпродзержинськ,
доцент кафедри хімічної технології
неорганічних речовин

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор

Близнюк Ольга Миколаївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», м. Харків,
професор кафедри фізичної хімії

кандидат технічних наук, доцент

Стеба Володимир Костянтинович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний
хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри хімічної технології
неорганічних речовин та екології

Захист відбудеться «29» листопада 2012 р. о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий «___» жовтня 2012 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Концентрована нітратна кислота (КНК) та кальцієва селітра (КС) поширені продукти азотної промисловості. Виробництво КС базується на обробці кальцієвмісної сировини нітратно-кислотними розчинами. Основними методами виробництва є концентрування неконцентрованої нітратної кислоти (ННК) методами екстрактивної дистиляції та безпосереднє одержання концентрованої нітратної кислоти з використанням кисню та ректифікація 75 – 90 мас.% нітратної кислоти, одержаної без застосування кисню. Існуючі виробництва мають значні витрати, в першу чергу, енергоресурсів, що зменшує конкурентоздатність їх продукції в сучасних умовах. Саме останнє спричинило те, що в Україні не спостерігається суттєвого зростання обсягів виробництва кальцієвої селітри, а концентрована нітратна кислота взагалі не виробляється.

Серед напрямків вдосконалення діючих виробництв доцільним є технологічне комбінування та суміщення, що дозволяє не тільки зменшити виробничі втрати та негативний вплив на довкілля, але й покращити якість продукції. Зокрема, для підприємств що мають виробництва нітратної кислоти та кальцієвої селітри привабливим є застосування для концентрування нітратної кислоти кальцій нітрату. Для цього проводять дослідження та виконуються розробки зі створення технології сумісного виробництва концентрованої нітратної кислоти та нітрату кальцію тетрагідрату.

Таким чином створення сумісної технології отримання кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти з пониженими енерговитратами та мінімальним негативним впливом на довкілля є актуальним та визначило напрям дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету за госпрозрахунковими науково-дослідними роботами з ДП «Екоантилід» (м. Дніпродзержинськ): «Вихідні дані для проектування вузла концентрування нітратної кислоти кальцієвою селітрою»; «Дослідження процесу нейтралізації залишкової кислотності кубового розчину після концентрування азотної кислоти за допомогою розчину вапняного молока»; «Аналіз виробництва кальцієвої селітри та розробка технологічних рекомендацій з отриманням кальцієвої селітри модифікованої додатковими поживними елементами»; «Технологія одночасного виробництва концентрованої азотної кислоти та кальцієвої селітри поліпшеної якості», при виконанні яких здобувач була відповідальним виконавцем окремих етапів.

Мета й задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка технології процесів сумісного виробництва кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні завдання:

- проаналізувати виробництва нітрату кальцію та нітратної кислоти; дослідити різні види вихідної сировини, основні вимоги до кінцевого продукту; визначити основні стадії сумісного виробництва;

- встановити вплив середовища, температури, концентрацій на кінетику та фізико-хімічні властивості нітрат кальцію;

- дослідити фізико-хімічні властивості розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ та вплив технологічних параметрів на процес екстрактивної дистиляції при яких досягається надазеотропна концентрація нітратної кислоти в паровій фазі над сумішами кальцієвої селітри та неконцентрованої нітратної кислоти;

- запропонувати технологічну схему для одержання в паровій фазі надазеотропної нітратної кислоти;

- розробити рекомендації з розрахунку апаратури вузла ректифікації суміші кальцієвої селітри та неконцентрованої нітратної кислоти.

Об'єкт дослідження – технологія одночасного виробництва кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та технологічні параметри виробництва кальцієвої селітри і концентрованої нітратної кислоти.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень. Для визначення хімічного складу вихідної речовини і кристалів нітрату кальцію отриманого в лабораторних умовах використовували атомно-абсорбційний метод дослідження (спектрофотометр С115–М). Визначення форми та розмірів кристалів нітрату кальцію різного походження проводили макроструктурним металографічним аналізом за допомогою стереометричного мікроскопа МБС 10. Рентгенофазний аналіз кристалічного кальцій нітрату отриманого в лабораторних умовах здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 2. Диференційований термічний аналіз кальцієвої селітри різного походження здійснювався на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина). Концентрацію речовин у розчинах визначали із застосуванням комплексонометрії.

На основі програми SIBASE 2 вибрані оптимальні режими роботи обладнання, зокрема, температура. Статистична обробка експериментальних даних проводилася методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 6.0.

Дослідження проводилися на базі Дніпродзержинського державного технічного університету кафедра «Хімічної технології неорганічних речовин» та ДП «Екоантілід» (м. Дніпродзержинськ).

Наукова новизна одержаних результатів:

- встановлено залежність розмірів кристалів кальцію тетрагідрату від вихідної речовини, режиму, середовища, часу кристалізації; проведено аналіз кристалів нітрату кальцію тетрагідрату різного походження і показано, що дотримуються вимоги, які ставляться до мінеральних добрив;

- вперше експериментальним шляхом визначено температури кипіння, рівноважні парціальні тиски компонентів системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для кальцій нітрату 70 – 90 мас. % та надлишковому тиску до 540 мм рт. ст.;

- встановлено, що при проведенні дистиляції нітратної кислоти з суміші ННК і КС для отримання в парах надазеотропної нітратної кислоти необхідно використовувати початковий розчин КС концентрацією не менше 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при співвідношенні КС:ННК = 5:1, що забезпечує одержання нітратної кислоти з концентрацією більш ніж 75 мас. %; експериментально визначено, що для нейтралізації закисленого кубового залишку необхідно застосовувати розчин вапняного молока з оптимальною його концентрацією 20 мас. %.

- визначено область оптимальних температур (119 – 122 °С) процесу дистиляції залежно від концентрації речовин системи за допомогою отриманих рівнянь залежності процесу концентрування нітратної кислоти від концентрації вхідних речовин та температури;

Практичне значення одержаних результатів. Результати експериментальних та теоретичних досліджень дозволили розробити та запропонувати перспективні технології одержання нітратної кислоти і кальцій нітрату, технічні рішення зі вдосконалення діючих та розробки нових технологій отримання кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти, які використані при проектуванні нових виробництв та модернізації існуючих. Технічна новизна запропонованого способу одночасного виробництва кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти підтверджена патентами України № 60827 «Спосіб одночасного отримання концентрованої азотної кислоти та поліпшеної кальцієвої селітри» та № 66882 «Спосіб виробництва модифікованої кальцієвої селітри».

Результати фізико-хімічних досліджень використано при розрахунках апаратів, матеріальних та теплових балансів розроблених технологічних схем виробництва кальцієвої селітри, концентрування нітратної кислоти з одночасним одержання кальцієвої селітри.

Одержані результати досліджень задіяно при розробці "Вихідних даних для проектування вузла концентрування азотної кислоти кальцієвою селітрою" ДП «Екоантилід» та впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету.

Особистий внесок здобувача. Всі результати теоретичних та експериментальних досліджень, які виносяться на захист, належать особисто здобувачу. Здобувачем створено лабораторні установки, проведено теоретичні й експериментальні дослідження рівноважних багатокомпонентних систем $\text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, зокрема тих, які містять $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією розчину більш ніж 70 мас. %; виведено залежності парціального тиску, температури кипіння й густини розчинів від складу й температури; виконана математична обробка експериментальних даних зі встановлення необхідного співвідношення кальцієвої селітри та

неконцентрованої нітратної кислоти при якому досягається надазеотропна концентрація нітратної кислоти в паровій фазі. Запропонована технологічна схема одного із способів одночасного виробництва концентрованої нітратної кислоти та кальцієвої селітри й оцінена її ефективність. Ідея і коректування напрямків досліджень належить науковому керівникові.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати доповідались й обговорювались на: III Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2009); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (Харків, 2010), V Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2011); I Всеукраїнській науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука та виробництво» (Шостка, 2011).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 робіт, серед них 6 статей в наукових фахових виданнях України та 2 патента України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації становить 138 сторінок, серед них 22 рисунка та 23 таблиці за текстом; додатки на 10 сторінках; 127 найменувань використаних джерел на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури в галузі хімічної технології неорганічних речовин. Систематизовано агрохімічне та промислове використання кальцій нітрату, визначено застосування кальцій тетрагідрату як у якості добрива, так і промислової солі. Встановлено, що попит на кальцієву селітру (КС) суттєво зріс, а розширення вітчизняних виробництв чи створення нових практично не спостерігається, в першу чергу, через їх значну затратність.

Показано різноманітність кальцієвмісної сировинної бази в Україні та наведений хімічний склад природних карбонатів та наведено фізико-хімічні властивості нітрату кальцію та його водних розчинів, а також систем з додаванням 5 мас. % амоній нітрату. Розглянуто застосування нітратної кислоти в сучасній хімічній промисловості. Необхідність виробництва концентрованої нітратної кислоти обумовлює широкого застосування у промисловості та оборонній техніці.

Проаналізовано методи виробництва кальцієвої селітри і нітратної кислоти, в яких на теперішній час є технологічні недоліки, пов'язані з труднощами теоретичного дослідження та

виробничими проблемами щодо виготовлення кальцієвої селітри. Відзначено, що найбільш значимими є питання зменшення кількості відходів виробництв, особливо шкідливих для довкілля, та зменшення енерговитрат. Це робить сумісне виробництво концентрованої нітратної кислоти та кальцієвої селітри з використання нітрату кальцію тетрагідрату як водовіднімальної речовини особливо перспективним але при цьому відзначено брак даних придатних для проектування таких виробництв.

Таким чином, визначено напрямок досліджень дисертаційної роботи, згідно з яким акцентується проведення досліджень із розширення властивостей розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ щодо концентрування нітратної кислоти та умов проведення технологічних процесів зі зниженими витратами і зменшеним негативним екологічним впливом.

У другому розділі наведено результати експериментальних досліджень розчинів нітрату кальцію різного походження та утворення кристалів нітрату кальцію тетрагідрату із цих розчинів. Результати визначення кількості домішок атомно-абсорбційним методом наведені (табл. 1). Встановлено, що концентрація домішок у перекристалізованій селітрі знизилась більше ніж в двоє.

Таблиця 1

Хімічний склад домішок в розчинах кальцієвої селітри

Речовина	Вміст, мас. % 10^{-4}						
	Mn	Mg	Cu	Co	Ni	Cd	Zn
Кальцієва селітра з технологічного розчину	4,004	68,273	3,032	18,45	4,066	2,045	5,719
Кристали з маточного розчину	4,316	77,384	3,25	20	6,445	2,132	6,195
Перекристалізовані кристали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,081	39,326	1,120	9,674	2,301	0,196	3,402

Додаткові дослідження впливу рН середовища на процес кристалізації дозволило встановити, що у слабо-кислому середовищі розмір кристалів не перевищує 4 мм, тоді як у слабо-лужному середовищі в середньому становить 6 – 12 мм. При цьому було встановлено, що навіть при багаторазовій перекристалізації кількість домішок у кристалах з розміром 1 – 4 мм стабільно є нижче ніж для кристалів з розміром часток 6 – 12 мм (табл. 2).

Таким чином було визначено, що для досягнення необхідних технологічних параметрів достатньо однієї стадії кристалізації у слабо-кислому середовищі з отриманням кристалів розміром 1 – 4 мм, що забезпечить відповідність виробничим вимогам до кількості домішок та не буде призводити до перевитрати енергії та сировини.

Хімічний склад домішок взаємозалежності від розмірів кристалів кальцій нітрату

рН середовища	Розміри кристалів, мм	Вміст, мас. % 10^{-4}						
		Mn	Mg	Cu	Co	Ni	Cd	Zn
6	1 – 4	0,096	10,302	0,078	2,215	0,007	0,732	1,050
7	6 – 12	0,134	12,073	0,532	2,345	0,045	0,934	1,431

Дослідження кінетики процесу кристалізації (рис. 1), для режимів отримання зразків нітрату кальцію (табл. 3), дозволило встановити вигляд залежності збільшення розміру кристалів від часу кристалізації та початкової концентрації нітрату кальцію у розчині:

$$D = \frac{D_{\max}}{1 + \frac{\tau}{\tau^n}},$$

де параметри позначення наведено в табл. 3.

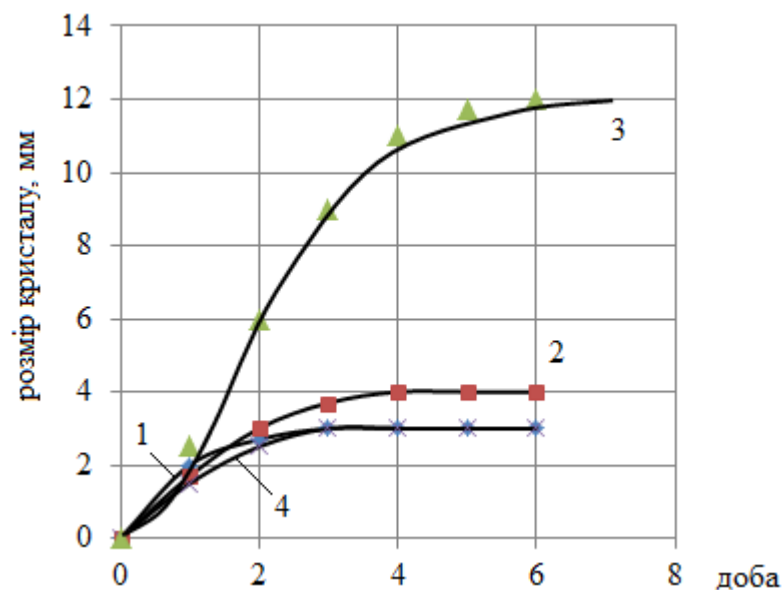


Рис. 1 Збільшення розміру кристалів від часу кристалізації:

1 – кристали з технологічного розчину кальцієвої селітри; 2 – перекристалізовані кристали;
3 – кристали з середовища рН = 7; 4 – кристали з середовища рН = 6.

Проведений візуальний макроструктурний аналіз за допомогою стереометричного мікроскопа МБС 10 дав змогу визначити форми та розмірів кристалів нітрату кальцію різного походження. За результатами досліджень встановлено, що кристали з технологічного розчину кальцієвої селітри мають форму близьку до сферичної, середній розмір $3 \times 3 \times 3$ мм; кристали отримані з перекристалізованою кальцієвої селітри мають стовпчасту та правильну форму, середній розмір $3,8 \times 3,5 \times 2,6$ мм.

Режими отримання зразків нітрату кальцію

Показники	Походження кристалів			
	3 технологічного розчину	Перекристалізовані кристали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Кристали розмірами 6 – 12 мм	Кристали розмірами 1 – 4 мм
Початкова концентрація розчину, мас. %	57,5	62,5	63	61
Середовище, рН	7	7	7	6
Час росту до максимальних розмірів, доба	2	2	5	3
Максимальний розмір кристалу, мм (D_{max})	3,05	4,15	12,94	3,12
Коефіцієнт часу росту кристалів, доба (τ)	0,76	1,22	2,35	1,03
Ступень (n)	2,39	2,39	2,39	2,39

Кристали отримані лабораторними методами з «чистих» речовин, залежно від часу росту мають grano-шарову форму та середній розмір $6,7 \times 8 \times 3$ мм і шарувато-стовпчасту форму з середнім розміром $4,2 \times 3 \times 2,5$ мм.

Мікроскопічним аналізом виявлено дефекти поверхні у вигляді темних плям (рис. 2), які зконцентровані на границях зерен і відповідно є дефектами кристалів.

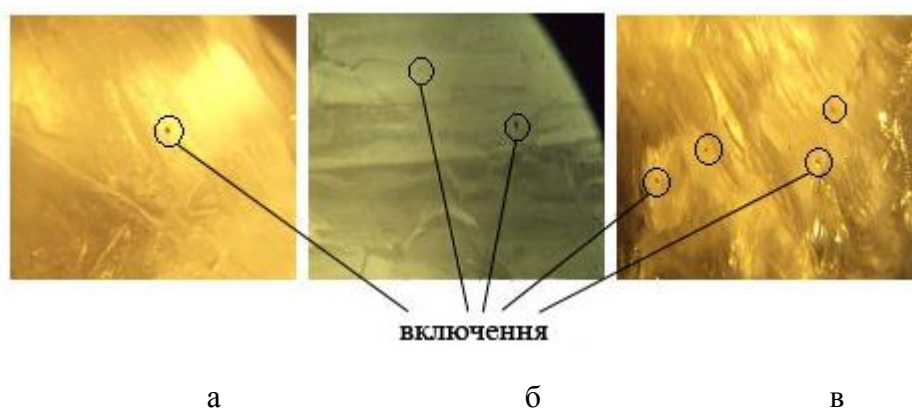


Рис. 2 Хімічна неоднорідність кристалів:

а – перекристалізовані кристали; б – кристали слабо-лужного середовища; в – кристали слабо-кислого середовища.

Встановлено, що ці дефекти мають сферичну форму з середнім розміром приблизно 1 мм і розміщуються між шарами (витягнутими зернами). Найбільша відносна кількість дефектів до

загального об'єму 25,40 мас. % у кристалах розмірами 1 – 4 мм отриманих в слабко-кислому середовищу з часом росту 3 доби. Найменша відповідна кількість до загального об'єму 8,08 мас. % у кристалах розмірами 6 – 12 мм одержаних в слабко-лужному середовищу, час росту 5 діб. Відносна кількість включень кристалів отриманих з перекристалізованої селітри становить 14,46 мас. %. Такі дефекти не впливають на якість продукції, але можуть впливати на склад кристалогідрату.

Для встановлення фазового складу отриманих кристалів проведено рентгеноструктурний аналіз який показав, що основними складовими всіх зразків є $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але у різних співвідношеннях, рис. 3. При цьому кількість нітрат кальцію тетрагідрату для кристалів з технологічного розчину переважає, що є позитивним для якості кінцевого продукту.

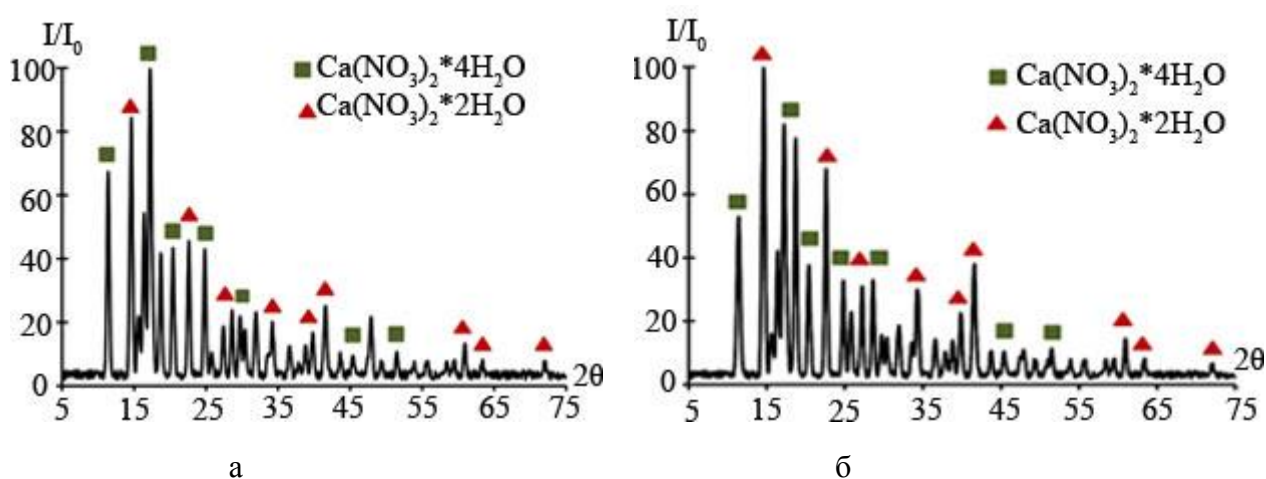


Рис. 3 Рентгенограма кристалічного кальцій нітрату:

а – кристали з технологічного розчину з фазовим складом: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 70 мас.%; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 30 мас. %; б – кристали з слабко-лужного середовища з фазовим складом: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 50 мас. %; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 50 мас. %.

Додатковий дериватографічний аналіз зразків (рис. 4) дозволив визначити відносну кількість кожного з кристалогідратів та показав, що кількість води в кожному з зразків перевищує ту яка відповідає стехіометричній формулі. Встановлено, що середня кількість води у кристалах відповідає формулі 9 – 10 молекул H_2O на одну молекулу безводної солі.

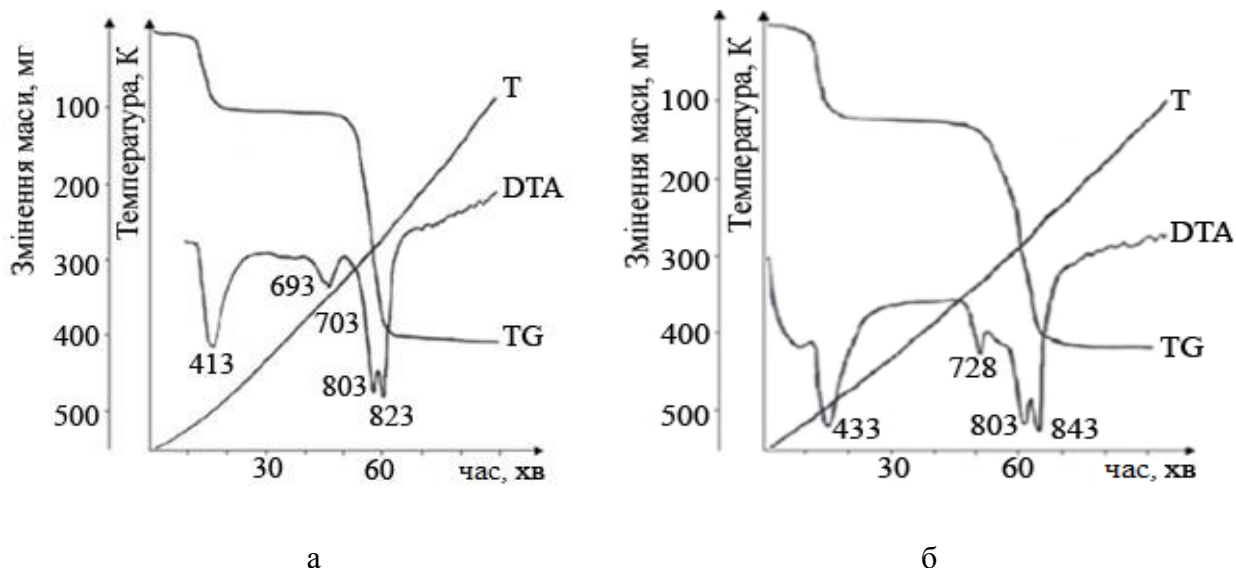


Рис. 4 Результати дериватографічного аналізу:

T – зміна температури, DTA – диференційована крива зміни теплових ефектів, TG – зміна ваги; а – кальцієва селітра з технологічного розчину; б – кристали з слабо-лужного середовища.

З графіків чітко видно два процеси які пов'язані з фізичним видаленням води та процесом термічного розкладу. Визначено, що 6 молекул H_2O випаровуються при 313 К, а залишок, 4 молекули H_2O випаровуються тільки в процесі розкладу при 803 К.

Таким чином, дослідження фізико-хімічних властивостей розчину кальцевої селітри дозволили встановити, що технічний продукт виробництва кальцевої селітри не є чистим кристалогідратом, а є сумішшю кристалогідратів та завжди містить воду. При цьому кристали з технологічного розчину мають найбільш прийнятний для потреб виробництва склад, оскільки містять найбільшу кількість тетрагідрату.

У третьому розділі наведені дані експериментальних досліджень концентрування нітратної кислоти з одночасним отриманням кальцевої селітри. Процес концентрування нітратної кислоти вивчали в двох напрямках: умови рівноваги систем які містять $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ та технологічні умови отримання надазетропної нітратної кислоти.

Дослідження проводили в лабораторії кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського технічного університету. При роботі під тиском не вище атмосферного, використовували прилад виготовлений із термостійкого скла. Експерименти під тиском більше атмосферного проводилися на приладі виготовленим із корозійно-стійкої конструкційної сталі 12X18H10T.

Це дозволило отримати нові дані, що до вмісту нітратної кислоти в паровій фазі, в стані рівноваги, для концентрації нітрату кальцію в рідкій фазі вище 70 мас. % (табл. 4), без яких не можливий розрахунок параметрів технологічного процесу. Встановлено, що над потрібною системою $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ концентрація нітратної кислоти вище азеотропної досягається

при температурі від 119 °С і концентрації розчину кальцієвої селітри в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ вище 75 мас. %.

Таблиця 4

Дослідження рівноваги рідина-пар системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Температура, °С	Концентрація, мас. %				Вміст в паровій фазі HNO_3 , мас. %
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	HNO_3	H_2O	
119	43,68	20,4	53,3	26,3	85,6
	42,77	30,2	29,4	40,4	40,97
	52,81	30	43,2	26,8	83,1
	48,5	39,8	18	42,2	30,95
	74,41	66,9	9,8	23	78,4
	83,37	75,22	9,78	15	93,1
120	43,10	29,7	31,1	39,2	46,4
	59,94	40,7	32,1	27,2	82,8
	73,07	66,75	9,23	24,6	68,53
	79,25	70,83	10,63	18,54	92,8
	82,93	72,86	12,14	15	86,2
121	19,84	7,7	61,2	31,1	71,4
	39,29	20	49,1	30,9	73,3
	36,20	20,2	44,2	35,6	58,9
	50,76	39,95	21,3	38,75	43,9
	81,92	68	17	15	83,7

Експериментальні дані щодо надлишкового тиску також дозволили розширити температурні та концентраційні межі для умов поведінки системи водних розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ до 153 °С і до 90 мас. % нітрату кальцію (табл. 5).

Дослідження процесу екстрактивної дистиляції нітратної кислоти з суміші неконцентрованої нітратної кислоти і нітрату кальцію здійснювали на класичній лабораторній установці дозволило встановити, що при проведенні дистиляції нітратної кислоти із суміші ННК і КС для отримання в конденсаті надазеотропної концентрації нітратної кислоти необхідно використовувати початковий розчин КС концентрацією не менше 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при співвідношенні КС:ННК = 5:1. Експериментально підтверджена можливість використання кальцій нітрату для концентрування нітратної кислоти, визначені основні технологічні параметри цього процесу та встановлено, що при проведенні дистиляції нітратної кислоти із суміші ННК і КС для отримання в конденсаті надазеотропної концентрації нітратної кислоти необхідно

використовувати початковий розчин КС концентрацією не менше 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при співвідношенні КС:ННК = (4:1 – 5:1).

Таблиця 5

Надлишковий тиск парів над водними розчинами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, мм.рт.ст.

Температура, °С	Концентрація $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, мас. %								
	50	55	60	65	70	75	80	83	90
70	135,45	120,4	100,08	90,3	—	—	—	—	—
80	220,48	185,87	150,5	120,4	80,5	—	—	—	—
90	331,1	280,68	240,8	195,65	140,72	90,3	—	—	—
100	486,87	421,4	361,2	301	235,53	175,33	—	—	—
110	732,18	641,88	551,58	461,28	376,25	285,95	—	—	—
120	—	—	—	641,88	521,48	301	121	—	—
130	—	—	—	—	722,4	526,75	238,34	111,87	—
140	—	—	—	—	—	744,98	321	296,7	—
148	—	—	—	—	—	—	—	—	53,5
150	—	—	—	—	—	—	452,36	447	87,55
153	—	—	—	—	—	—	554,5	476,7	—

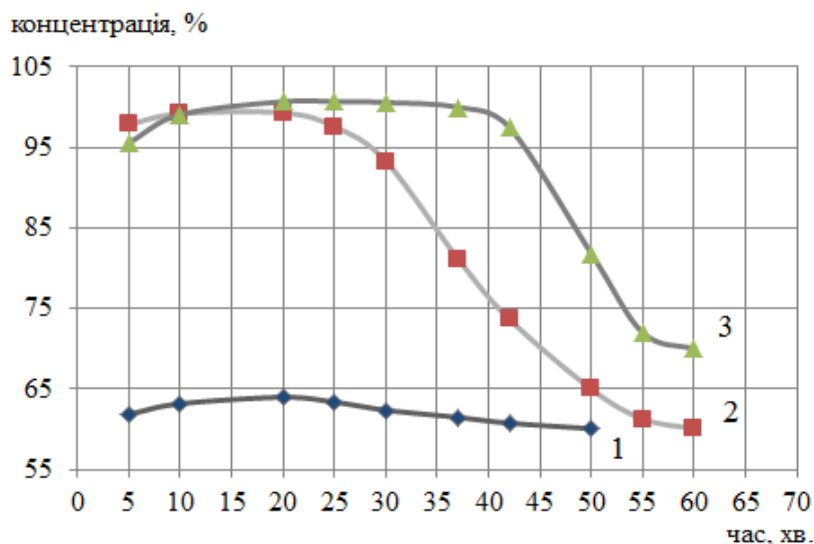


Рис. 5 Зміна концентрації нітратної кислоти в конденсаті залежно від часу:

- 1 – концентрація 78 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з HNO_3 (4:1) ;
- 2 – концентрація 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з HNO_3 (4:1);
- 3 – концентрація 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з HNO_3 (5:1).

Доведено, що для нейтралізації закисленого кубового залишку необхідно застосовувати вапняне молоко з концентрацією 20 мас. %.

Експериментально показано залежність концентрації суміші $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ з HNO_3 від часу екстрактивної дистиляції, рис.5. Встановлено, що в умовах періодичної дистиляції, концентрація HNO_3 в конденсаті вище азеотропної спостерігається достатньо довгий час (40 – 60 хв) при відношенні КС:ННК відповідно 5:1 довше ніж при КС:ННК відповідно 4:1. Це пов'язано з кількістю води у системі.

Отримані експериментальні дані дозволили одержати рівняння та значення коефіцієнтів залежності процесу концентрування нітратної кислоти від: концентрації вхідних речовин, температура, час тривалості процесу концентрування, маса надазеотропної нітратної кислоти, які набувають вигляду:

- залежності температури кипіння водних розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ від концентрації кальцій нітрату та тиску:

$$Y = 26,7498 + 0,7986 \cdot C_1 + 0,5167 \cdot P, \quad (1)$$

де Y – температура кипіння $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, °С ; C_1 – масова доля кальцій нітрату в межах 32 – 90 мас. %; P – тиск, кПа;

- залежності густини водних розчинів кальцій нітрату від концентрації та температури, приведені до натурального масштабу:

$$Y_1 = 0,8662 + 0,01119 \cdot C_1 - 0,0001 \cdot t, \quad (2)$$

де Y_1 – густини водних розчинів кальцій нітрату, г/см³; t – температура в межах 50 – 160 °С; залежності вмісту в паровій фазі нітратної кислоти від температури та концентрації вхідних речовин: кальцій нітрату і нітратної кислоти:

$$Y_2 = -111,9262 - 0,0784 \cdot t + 2,5624 \cdot C_1 + 2,8905 \cdot C_2, \quad (3)$$

де Y_2 – рівноважний вміст в паровій фазі нітратної кислоти в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, мас. %; C_2 – масова доля нітратної кислоти, вище 70 мас. %;

- залежності надлишкового тиску над водяними розчинами кальцій нітрату від температури та концентрації кальцій нітрату:

$$Y_3 = 66,1792 - 2,4007 \cdot C_1 + 1,2835 \cdot t, \quad (4)$$

де Y_3 – надлишковий рівноважний тиск в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, кПа;

- залежності концентрації нітратної кислоти від часу тривалості дослідів та маси надазеотропної нітратної кислоти:

$$Y_4 = 0,9373 - 0,00005 \cdot \tau + 0,021 \cdot Y_4, \quad (5)$$

де Y_4 – концентрація HNO_3 в конденсаті лабораторної установки концентрування за допомогою КС, мас. %; τ – час тривалості дослідів;

- залежності маси надзеотропної нітратної кислоти від концентрації нітратної кислоти та часу тривалості дослідів:

$$Y_5 = 63,407788 + 0,00276 \cdot \tau - 65,0357 \cdot C_2 \quad (6)$$

де Y_5 – маса надзеотропної HNO_3 в конденсаті лабораторної установки концентрування за допомогою КС, г.

Статистичною обробкою визначені коефіцієнти рівнянь, що дозволяє запропонувати нові технологічні підходи для створення сучасного технологічного процесу та адекватно характеризує процеси отримання концентрованої нітратної кислоти за допомогою нітрату кальцію тертагідрату.

Використання отриманої математичної моделі в програмі SIBASE2 дозволило розробити нові технологічні підходи, а також створити сучасний технологічний процес з оптимальними параметрами обладнання та режимів.

Використання отриманої математичної моделі в програмі SIBASE2 дозволило розробити нові технологічні підходи, а також створити сучасний технологічний процес з оптимальними параметрами обладнання та режимів.

Визначена область оптимальних температур залежно від концентрації речовин системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що температура при якій досягається максимальна концентрація в паровій фазі надзеотропної нітратної кислоти, більше 75 мас. % становить 120°C , область 8 на рисунку 6.

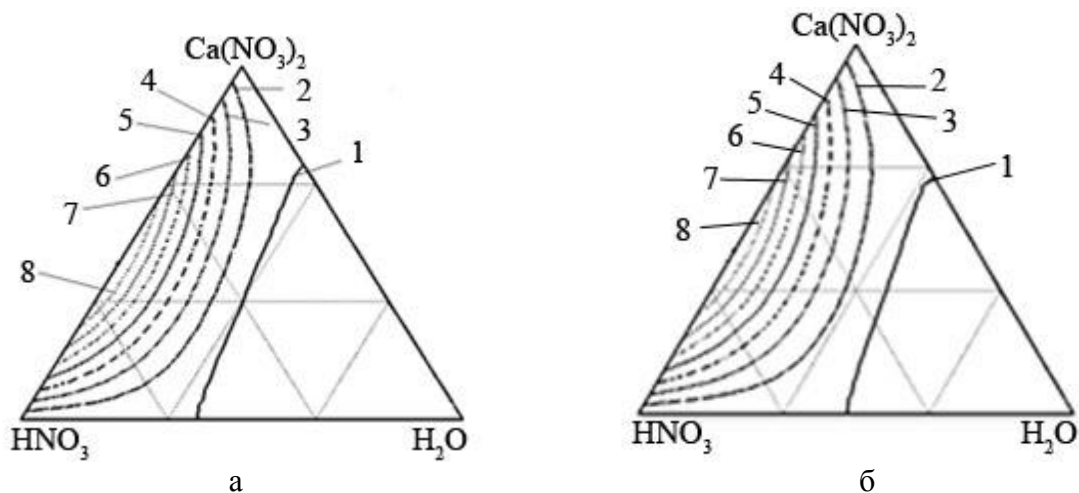


Рис. 6 Діаграми залежності вмісту HNO_3 в паровій фазі від складу розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Вміст нітратної кислоти в паровій фазі, мас. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70.

а – при температурі 120°C ; б – при температурі 130°C .

У четвертому розділі запропоновано дві технологічні схеми основною з яких вибрано принципову технологічну схему одночасного виробництва кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти (рис. 7).

НАК подають в нижню частину колони 1. Розчин РКС 83 вводять колони 1 вище за НАК. Розчин нітрату кальцію з водою і азотною кислотою кип'ячать в кип'ятильнику 2. Парі КАК виводять із верху колони 1, конденсують в холодильнику-конденсаторі-дефлегматорі 3 з відведенням продукційної КАК на склад. Кубовий залишок із вмістом 75 – 78 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і до 5 мас. % HNO_3 нейтралізують у реакторі 4 вапняним молоком. Відфільтрований на фільтрі 5, РКС з концентрацією 60 – 65 мас. % частково виводять як готовий продукт, а іншу частин концентрують у випарному апараті 6 до 83 – 85 мас. % і повертають в колону 1. Конденсат сокової пари, отриманий в конденсаторі 7, направляють на гасіння вапна, а надлишок у виробництво НАК.

Така технологічна схема дозволить зменшити втрати нітратної кислоти через зниження температури процесу та обробку кислого розчину нітрату кальцію вапняним молоком, корозійний вплив на обладнання внаслідок відсутності HNO_3 в розчині нітрату кальцію, зокрема, при його концентруванні впарюванням; скоротити довжину комунікацій, кількість обладнання та втрати тепла в довкілля, а також об'єднати ряд стадій, характерних для одержання обох продуктів; дає можливість отримання продукційної кальцієвої селітри, яка має високий ринковий попит, і регулювання співвідношення кількостей одержуваних продуктів.

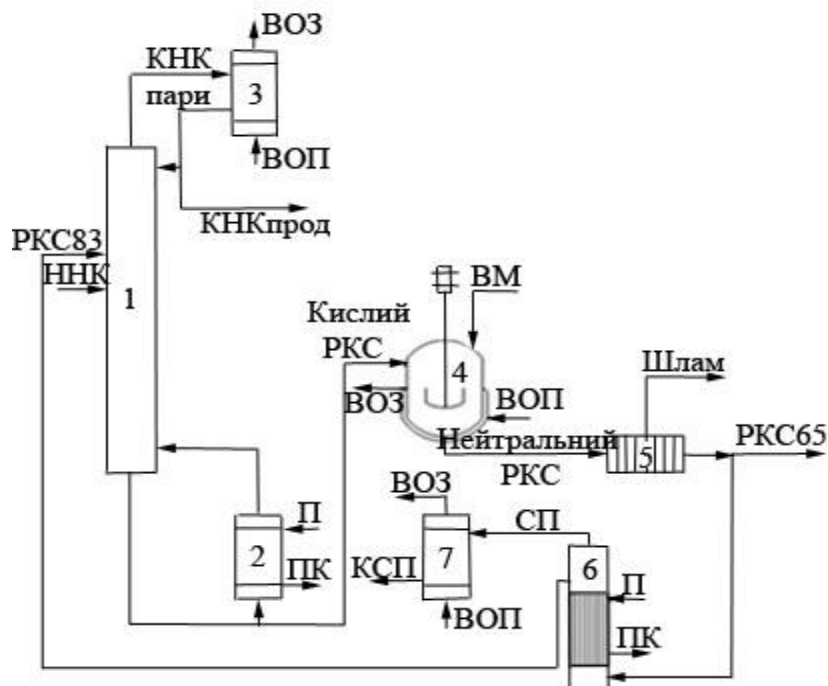


Рис. 7 Принципова технологічна схема концентрування нітратної кислоти з одночасним одержанням кальцієвої селітри:

1 – колонний апарат екстрактивної дистиляції; 2 – кип'ятильник; 3 – холодильник-конденсатор-дефлегматор; 4 – реактор-нейтралізатор; 5 – фільтр; 6 – випарний апарат; 7 – холодильник-конденсатор; РКС – розчин кальцієвої селітри; РКС 83 – розчин кальцієвої селітри який містить 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; РКС 65 – розчин кальцієвої селітри який містить 65 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; ННК – неконцентрована нітратна кислота; КНК – концентрована нітратна кислота; ВОП – вода оборотна пряма; ВОЗ – вода оборотна зворотня; П – пара гріюча; ПК – паровий конденсат; СП – сокова пар; КСП – конденсат сокової пари; ВМ – вапняне молоко.

В результаті проведених розрахунків запроновано рекомендації щодо змін обладнання існуючого вузла концентрування надазеотропної кислоти, встановлено значення технологічних параметрів, витратних коефіцієнтів та показано що модернізація існуючого виробництва знизить собівартість на 90,00 грн/т КНК, що при потужності виробництва 1 т на добу буде відповідати прибутку 87 млн.грн.на рік.

У додатках приведено акти використання результатів запронованої технології на ДП «Екоантилід» (м. Дніпродзержинськ).

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичне завдання розробки технології сумісного виробництва нітратної кислоти та нітрату кальцію тетрагідрату.

1. На основі відомих даних проаналізовано виробництво нітрату кальцію і нітратної кислоти та характеристики деяких видів вихідної сировини, матеріалів і напівпродуктів для виробництва кальцієвої селітри ДП «Екоантилід» та одержаних лабораторним шляхом із «чистих» речовин. Встановлено, що для фізико-хімічних досліджень необхідно використовувати кальцій нітрат одержаний лабораторними методами, а для варіантів вдосконалення технологічних процесів вмісно використовувати технічну кальцієву селітру виробництва ДП «Екоантилід».

2. Встановлено залежність розміру кристалів від часу кристалізації та вплив середовища, температури, концентрації на кінетику та фізико-хімічні властивості нітрату кальцію. Визначено залежність розміру кристалів від часу кристалізації та середовища та встановлено, що одержані кристали мають форму від сферичної до шарувато стовпчастої розмірами відповідно від $3 \times 3 \times 3$ мм до $6,7 \times 8 \times 3$ мм.

3. Визначено фазовий склад та кількість води у зразках кристалів нітрату кальцію різного походження та встановлено, що майже всі вони не відповідають заявленому складу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а мають склад $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9(10)\text{H}_2\text{O}$. При цьому 6 молекул H_2O є кристалізаційною водою яка слабо пов'язана з безводним нітратом кальцію і 4 молекули H_2O випаровують тільки при повному розкладі кристалів.

4. Експериментальним шляхом визначені дані з температур кипіння, парціальних тисків системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для нітрату кальцію концентрацією 70 – 90 мас. % з надлишковим тиском до 540 мм рт. ст.

5. Експериментально встановлено необхідне співвідношення кальцієвої селітри та неконцентрованої нітратної кислоти (5:1), при якому досягається надазеотропна концентрація нітратної кислоти в паровій фазі.

6. В лабораторних умовах підтверджена можливість використання кальцій нітрату для концентрування нітратної кислоти. Визначені основні технологічні параметри, та встановлено, що над потрійною системою $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ концентрація нітратної кислоти вище азеотропної концентрації досягається при температурі 120 °С і концентрації розчину кальцієвої селітри в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ вище 75 мас. %.

7. Експериментально встановлено, що в умовах періодичної дистиляції, концентрація HNO_3 в конденсаті вище азеотропної спостерігається достатньо довгий час (40 – 60 хв) при КС:ННК = 5:1 довше ніж при КС:НАК = 4:1, це пов'язано з кількістю води у системі.

8. Отримані експериментальні дані дозволили одержати рівняння залежності процесу концентрування нітратної кислоти, які використані для визначення оптимальних умов дистиляції суміші $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ з одержанням в паровій фазі надазеотропної нітратної кислоти.

9. На основі фізико-хімічних і технологічних досліджень розроблені варіанти виробництва концентрованої нітратної кислоти з одночасним одержанням кальцієвої селітри. Для даних схем характерно зменшення енергетичних витрат, зменшення кількості обладнання та втрат тепла в довкілля, а також об'єднати ряд стадій, характерних для одержання обох продуктів, можливість отримання продукційної кальцієвої селітри, яка має високий ринковий попит та концентрованої нітратної кислоти.

10. Надано економічну оцінку одночасному виробництву нітратної кислоти і нітрату кальцію тетрагідрату, та встановлено, що модернізація існуючого виробництва концентрування нітратної кислоти через кислоту надазеотропної концентрації знизить вартість виробництва на 90,00 грн в перерахунку на одну тону продукту.

11. Одержані результати досліджень використано при розробці «Вихідних даних для проектування вузла концентрування азотної кислоти кальцієвою селітрою» ДП «Екоантилід» м. Дніпродзержинськ та впроваджені в навчальний процес Дніпродзержинського державного технічного університету дисципліна «Теоретичні основи технології неорганічних виробництв» для студентів за напрямком 6.051301 «Хімічна технологія».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бердо Р.В. Хімія і технологія кальцієвої селітри: способи виробництва та напрямки їх вдосконалення / [Р.В. Бердо, А.Б. Шестозуб, М.Д. Волошин, М.А. Олійник] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2009. – № 4. – С. 169 – 173.

Здобувачем проаналізовано опубліковані дані та виявлені напрямки вдосконалення виробництва та області де відсутні ті чи інші властивості, важливі для поліпшення технології кальцієвої селітри та концентрованої нітратної кислоти.

2. Бердо Р.В. Енергозбереження у виробництві кальцієвої селітри за рахунок введення добавок деяких солей в транспортний розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та використання HNO_3 концентрацією 56 – 80% / [М. А. Олійник, А. Б. Шестозуб, А. О. Багно, М. Д. Волошин, Р. В. Бердо] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2009. – № 5. – С. 104 – 106.

Здобувачем досліджено удосконалення виробництва кальцієвої селітри шляхом створення умов насичення транспортного розчину негашеним вапном за рахунок введення добавок: NH_4NO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 та KCl .

3. Бердо Р.В. Морфологічні та хімічні дослідження кристалів кальцієвої селітри у вихідному та перекристалізованому станах / [Р.В. Бердо, Ю.П. Синиціна, А.Б. Шестозуб, М.Д. Волошин, С.В. Власян] // Зб. наук. пр. Дніпродзержинського державного технічного університету «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 20011. – № 1 (16). – С. 163 – 168.

Здобувачем досліджено кальцієва селітра різного походження в кристалах та розчині з метою отримання нітрату кальцію тетрагідрату для фізико-хімічних досліджень; оцінено вплив домішок та умов перекристалізації на форму та розміри кристалів нітрату кальцію.

4. Бердо Р.В. Фізико-хімічні та технологічні дослідження концентрування азотної кислоти за допомогою кальцієвої селітри / [А. Б. Шестозуб, Р.В. Бердо, М. А. Олійник, Л.А. Фролова] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ».–2011. – № 31. – С. 20 –25.

Здобувачем наведені результати експериментальних визначень температур кипіння та значень парціальних тисків компонентів 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; результати апроксимовані у вигляді математичних залежностей.

5. Бердо Р.В. Концентрування нітратної кислоти з одночасним одержанням кальцієвої селітри / [Р.В. Бердо, А.Б. Шестозуб, М.А. Олійник, М.Д. Волошин, К.В.Серга, О.П. Алексанов] // Вісник Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – Луганськ: Науковий журнал.–2011. – № 15(169). – Частина 2. – С. 92 –95.

Здобувачем досліджено технологію умов концентрування нітратної кислоти кальцієвою селітрою та експериментально встановлено необхідне співвідношення кальцієвої селітри та неконцентрованої нітратної кислоти при якому досягається надзеотропна концентрація азотної кислоти в паровій фазі.

6. Пат. 60827 Україна, МПК⁷, С01В21/44, С05С 5/00. Спосіб одночасного отримання концентрованої азотної кислоти та поліпшеної кальцієвої селітри / А. Б. Шестозуб, Р. В. Бердо, М. А. Олійник, О.В. Белов, О.П. Алексанов, Ю.О. Калугін, М. Д. Волошин; заявник Шестозуб А. Б. № u 2010 15711; заявл. 27.12.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.

Запропоновано спосіб одночасного отримання концентрованої азотної кислоти та поліпшеної кальцієвої селітри.

7. Пат. 66882 Україна, МПК С05С 5/00. Спосіб виробництва модифікованої кальцієвої селітри // М.А. Олійник, А.Б. Шестозуб, Р.В. Бердо, С.В. Власян, О.П. Алексанов, О.В. Белов. № u 2011 07402; Заявл. 14.06.11; Опубл. 25.01.12, Бюл. № 2.

Здобувачем запропоновано спосіб виробництва модифікованої кальцієвої селітри.

8. Бердо Р.В. Фізико-хімічні властивості багатокомпонентних систем на основі кальцієвої селітри / Р.В. Бердо, А.Б. Шестозуб // Збірка тез доповідей “Хімічні проблеми сьогодення”, 17-19 березня 2009 р.: тези. – Донецьк. – 2009. – С. 121.

Здобувачем зроблено огляд опублікованих літературних даних та виявлені напрямки вдосконалення виробництва та області де відсутні ті чи інші властивості систем, що містять нітрат кальцію.

9. Бердо Р.В. Дослідження фізико-хімічних властивостей системи кальцій нітрат-нітратна кислота-вода в області високих температур і концентрацій / Р.В. Бердо, А.Б. Шестозуб, М.Д. Волошин, Г.Ю. Стотитка // Матеріали Міжнародної науково- технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», 27-28 травня 2010 р.: тези. – Харків. – 2010. – С. 3 – 5.

Здобувачем експериментально визначені температури кипіння та значення парціальних тисків компонентів системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ за умов високих концентрацій $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і температур в областях де раніше не проводилися дослідження.

10. Бердо Р.В. Морфологічні та хімічні дослідження кристалів кальцієвої селітри у вихідному та перекристалізованому станах / Р.В. Бердо, А.Б. Шестозуб, Д.О. Романюха // Збірка тез доповідей “Хімічні проблеми сьогодення”, 14-17 березня 2011 р.: тези. – Донецьк. – 2011. – С. 115.

Здобувачем розглянуто нітрат кальцію різного походження в кристалах та розчині з метою проведення подальших фізико-хімічних досліджень.

11. Бердо Р.В. Фізико-хімічні та технологічні дослідження концентрування азотної кислоти за допомогою кальцієвої селітри / Р.В. Бердо, А.Б. Шестозуб, М.А. Олійник, М.Д. Волошин, О.П. Алексанов, К.В.Серга // Збірка тез доповідей “Хімічні проблеми сьогодення”, 14-17 березня 2011 р.: тези. – Донецьк. – 2011. – С. 116.

Здобувачем уточнені дані експериментальних визначень температур кипіння та значень парціальних тисків компонентів 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; результати апроксимовані у вигляді математичних залежностей.

12. Бердо Р.В. Спосіб концентрування азотної кислоти з одночасним одержанням кальцієвої селітри / Р.В. Бердо, А.Б. Шестозуб, М.А. Олійник, М.Д. Волошин, К.В.Серга, О.П. Алексанов // Збірка тез доповідей “Хімічна технологія: наука та виробництво” 7-9 листопада 2011 р.: тези. – Шостка. – 2011. – С. 44.

Здобувачем запропоновано технологію умов концентрування нітратної кислоти кальцієвою селітрою при якій досягається надзеотропна концентрація нітратної кислоти в паровій фазі.

13. Бердо Р.В. Технологія виробництва модифікованої кальцієвої селітри / М.А. Олійник, А.Б. Шестозуб, Р.В. Бердо, М.Д. Волошин, О.П. Алексанов // Збірка тез доповідей “Хімічна технологія: наука та виробництво” 7-9 листопада 2011 р.: тези. – Шостка. – 2011. – С. 46

Здобувачем запропоновано технологію виробництва модифікованої кальцієвої селітри за рахунок двох ступеневої обробки кальцієвмісної сировини нітратною кислотою та введенням нітрату калію.

АНОТАЦІЇ

Бердо Р.В. Технологія сумісного виробництва нітратної кислоти та нітрату кальцію тетрагідрату. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2012.

Дисертація присвячена розробці технології сумісного виробництва нітратної кислоти та нітрату кальцію тетрагідрату.

У дисертації проведено аналіз кристалів нітрату кальцію тетрагідрату різного походження та встановлено вигляд залежності розміру кристалів від часу кристалізації та початкової концентрації нітрату кальцію у розчині.

Експериментальним шляхом визначені температури кипіння, рівноважні парціальні тиски компонентів системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для нітрату кальцію з концентрацією розчину 80 – 90 мас. % та надлишковому тиску до 540 мм рт. ст. Встановлено, що при проведенні дистиляції нітратної кислоти з суміші неконцентрованої нітратної кислоти (ННК) і кальцієвої селітри (КС) для отримання в парах надзеотропної нітратної кислоти необхідно

використовувати початковий розчин КС концентрацією не менше 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при співвідношенні КС:ННК відповідно 5:1.

Визначено технологічні параметри концентрування нітратної кислоти за допомогою нітрату кальцію тетрагідрату та встановлено, що для нейтралізації закишеного кубового залишку необхідно застосовувати вапняне молоко з оптимальною його концентрацією 20 мас.%. Розроблені варіанти технології сумісного виробництва нітратної кислоти і нітрату кальцію тетрагідрату та підготовлені пропозиції щодо змін існуючого обладнання. Розраховано економічні показники запропонованих технологій.

Ключові слова: технологія, сировина, нітрат кальцію тетрагідрат, концентрована нітратна кислота, надазеотроп, екстрактивна дистиляція.

Бердо Р.В. Технология совместного производства нитратной кислоты и нитрата кальция тетрагидрата. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2012.

Диссертация посвящена разработке технологии совместного производства концентрированной нитратной кислоты и нитрата кальция тетрагидрата путём экстрактивной дистилляции смеси $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ с нейтрализацией азотной кислоты в закишенном кубовом остатке известковым молоком.

Проанализированы известные характеристики некоторых видов исходного сырья для производства кальциевой селитры и установлено, что имеются значительные запасы как природных так и промышленных веществ позволяющих получать продукты высокого качества и в необходимых объёмах.

Изучены количества и состав примесей в кальциевой селитре, производимой ГП «Экоантилёд», и нитрате кальция, полученном лабораторным путем из «чистых» веществ. Установлено, что содержание примесей значительно ниже уровней, рекомендуемых для минеральных удобрений. При проведении физико-химических исследований целесообразно использовать кальций нитрат получен в лабораторных условиях. Для исследования вариантов усовершенствования технологических процессов можно использовать техническую кальциевую селитру производства ГП «Экоантилёд».

В диссертации проведено анализ кристаллов нитрата кальция тетрагидрата разного происхождения и показано вид зависимости увеличения размера кристаллов от времени кристаллизации, а также от начальной концентрации нитрата кальция в растворе и свойств среды. Установлено, что образующиеся кристаллы имеют разную форму: близкую к сферической, средний размер $3 \times 3 \times 3$ мм, столбчатую и правильной формы, средний размер $3,8 \times 3,5 \times 2,6$ мм; гранно-слоистую, средний размер $6,7 \times 8 \times 3$ мм и слоисто-столбчатую, средний размер $4,2 \times 3 \times 2,5$ мм. Также выявлена неоднородность в виде темных включений, зависящая от свойств среды. Кристаллы полученные в слабо-кислой среде меньше за размерами, но имеют большую химическую неоднородность.

Экспериментальным путем определены температуры кипения, равновесное парциальное давление компонентов системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для нитрата кальция с концентрацией раствора 80 – 90 мас. % и избыточном давлении до 540 мм рт. ст. Для определения парциального давления паров над системами, которые содержат нитрат кальция и нитратную кислоту, при высоких температурах (более 100 °С) и концентрациях $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ использовали приборы для определения равновесных концентраций в системе пар – жидкость. Приборы изготовляли с разного материала, в зависимости от исследуемого давления. Показано, что

легированная сталь позволила увеличить диапазон измерения в сторону увеличения давления и температуры.

Показано, что при проведение дистилляции нитратной кислоты из смеси неконцентрированной нитратной кислоты (ННК) и кальциевой селитры (КС) для получения в парах сверхазеотропной нитратной кислоты необходимо использовать начальный раствор КС концентрацией не меньше 83 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при соотношении КС:НАК соответственно 5:1. Установлено, что под атмосферным давлением над тройной системой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при её дистилляции концентрация нитратной кислоты выше азеотропной концентрации достигается при температуре кипения 120 °С и использовании раствора кальциевой селитры с концентрацией нитрата кальция в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ выше 75 мас. %.

Изучено, что в условиях периодической дистилляции, концентрация HNO_3 в конденсате выше азеотропной наблюдается достаточно длительное время (40 – 60 мин) при соотношении количеств КС:ННК = 5:1 дольше чем при КС:ННК = 4:1, что связано с количеством воды в системе.

Определены технологические параметры концентрирования нитратной кислоты с помощью нитрата кальция тетрагидрата и установлено, что денитрацию закисленного кубового остатка дистилляции целесообразно осуществлять нейтрализацией, показано что для нейтрализации кислого кубового остатка необходимо использовать известковое молоко с оптимальной концентрацией 20 мас. %. Разработаны варианты технологии совместного производства концентрированной нитратной кислоты и нитрата кальция тетрагидрата, а также подготовлены рекомендации по использованию и изменению существующего оборудования стадии ректификации сверхазеотропной нитратной кислоты. Рассчитаны экономические показатели предложенных технологий.

Ключевые слова: технология, сырьё, нитрат кальция тетрагидрат, концентрированная нитратная кислота, сверхазеотроп, экстрактивная дистилляция.

Berdo R.V. Technology for simultaneous production of nitric acid and calcium nitrate tetra hydrate. – Manuscript.

A thesis presented for completion of Ph.D. degree of engineering sciences on specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances, in the National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, 2012.

The thesis was devoted to the development of technology for simultaneous production of nitric acid and calcium nitrate tetra hydrate.

In the thesis was analyzed crystals of calcium nitrate tetra hydrate of different origins and was established the dependence of the size of the crystals on crystallization time and on calcium nitrate initial concentration in the solution.

The boiling points and the equilibrium partial pressures of the system composed of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ were determined experimentally for calcium nitrate solutions with concentrations of 80 – 90 % in addition to the excess pressure above 540 mmHg St. It was established that during the distillation of a mixture of nitric acid from low concentrated nitric acid (LCNA) and calcium nitrate (CN) to get in vapors of low concentrated nitric acid to be used for production of initial solutions of CN with concentrations of at least 83% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at a ratio CN:LCNA of 5:1 respectively.

The technological parameters for concentration of nitric acid using calcium nitrate tetra hydrate were established and it was established that to neutralize acidic liquid wastes, it is necessary to use limestone milk by an optimal concentration of 20 %. It was developed a technology for simultaneous production of nitric acid and calcium nitrate tetra hydrate and was presented proposals for changes of the present equipment. The economic effectiveness of the proposed technology was evaluated.

Keywords: technology, raw material, calcium nitrate tetra hydrate, concentrated nitric acid, high concentrated nitric acid, extractive distillation.

Відповідальний за випуск
д.т.н., прф., професор кафедри технології кераміки вогнетривів,
скла та емалей НТУ “ХП” Пітак Я.М.

Підписано до друку 15.10.2012р. Формат 60x90 1/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Зам. № 03033

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16