

УДК 661.56:628.54

Г.И. ГРИНЬ, д.т.н., профессор, **П.В. КУЗНЕЦОВ**, к.т.н., доцент
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков
В.В. КАЗАКОВ, к.т.н., председатель правления,
В.И. СОЗОНТОВ, к.т.н., старший научный сотрудник, **К.А. КУЧЕР**, научный сотрудник
ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот», г. Северодонецк

РАЦИОНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ НИТРАТНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ АЗОТА И СОЕДИНЕНИЯ ЙОДА

Предложена технологическая схема утилизации многокомпонентных растворов на основе концентрированной нитратной кислоты. Обоснованы оптимальные технологические параметры, представлен процесс комплексного обезвреживания сложных химических соединений и его экологическая безопасность.

нитратная кислота, соединения йода, оксиды азота, утилизация, технологическая схема, оборудование

Произведенные много лет назад в Украине йодсодержащие растворы нитратной кислоты и оксидов азота стали непригодными для эксплуатации в связи с ухудшением физико-химических показателей и требуют срочной утилизации. Ингибиторы коррозии (HIO_3 , I_2), которые в концентрированной кислоте значительно понижают скорость коррозии типовых конструкционных материалов, используемых для изготовления технологического оборудования, средств транспортировки и хранения, в неконцентрированной нитратной кислоте (HNO_3) сами становятся чрезмерно агрессивными веществами. Сведения о способах полной утилизации таких токсичных соединений в литературе отсутствуют, а предложения некоторых фирм по уничтожению путем сжигания создают серьезные экологические проблемы для окружающей природной среды. Нами предложены экологически безопасные методы комплексной утилизации с получением конечных товарных продуктов. Исследования [1–4] показали, что йодсодержащие растворы нитратной кислоты и оксидов азота могут быть переработаны в концентрированную и слабую HNO_3 с выделением молекулярного йода или его кислородных соединений различными способами: разбавлением водой или слабой нитратной кислотой с подачей воздуха в зону реакции; разбавлением водой без подачи воздуха в реактор; извлечением йода с помощью реагентов и разделением раствора на оксиды азота и нитратную кислоту; ректификацией.

Одним из простых и доступных способов переработки является непосредственное разбавление растворов водой или слабой нитратной кислотой с подачей воздуха в

зону реакции, что возможно на действующей промышленной установке производства слабой HNO_3 . В процессе исследования взаимодействия йодсодержащих растворов $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O--I}_2\text{--HIO}_3$ с водой и абсорбции образующихся нитрозных газов при существующих параметрах промышленного агрегата было выявлено, что кислородные соединения йода восстанавливаются до молекулярного йода, который полностью удаляется с отходящими газами. Присутствующий в отходящих газах йод может привести к образованию взрывоопасного йодистого азота при использовании аммиака на стадии каталитической очистки газов. Реализация этого способа не позволит извлекать и использовать дорогой и дефицитный йод.

Выделение молекулярного йода из водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота возможно при разбавлении их водой без подачи воздуха в реактор. Исследование процессов выделения йода из растворов в твердую фазу, растворимости йода в водных растворах нитратной кислоты при различных температурах и кинетики его выделения методом испарения позволили установить приемлемые технологические параметры.

Выделение йода основано на взаимодействии йодсодержащего нитроолеума с водой, при котором происходит превращение оксида азота (IV) в нитратную кислоту и образование молекулярного йода (I_2) из его кислородных соединений. Растворимость йода уменьшается при повышении массовой концентрации нитратной кислоты до 70–80 % и снижении температуры. Минимальная растворимость ($0,01\text{--}0,05 \text{ кг/м}^3$) соответствует температуре 273–293 К и массовой концентрации



нитратной кислоты 65–70 %. Вследствие низкой растворимости йода в нитратной кислоте данной концентрации I_2 кристаллизуется. Растворенные в слабой HNO_3 йод и оксиды азота отдувают, а затем поглощают концентрированной HNO_3 , которую возвращают в начало процесса. Экспериментальные данные показывают, что полное извлечение I_2 из растворов $HNO_3-N_2O_4-H_2O-I_2-HIO_3$ происходит при их разбавлении водой до массовой концентрации HNO_3 ниже 80 %.

В концентрированной нитратной кислоте, не содержащей оксидов азота, йод существует только в виде кислородных соединений, которые при удалении определенной части HNO_3 остаются в жидкой фазе. Свойство концентрированной нитратной кислоты окислять молекулярный йод до кислородных соединений необходимо применять для поглощения I_2 и оксидов азота, образующихся при взаимодействии утилизируемых растворов с водой. Исследование процесса поглощения отходящих паров водными растворами нитратной кислоты показало, что степень извлечения йода увеличивается с повышением концентрации нитратной кислоты, увеличением поверхности массообмена и времени контакта паровой и жидкой фаз. Полное поглощение йода происходит при

использовании 97–100 % нитратной кислоты, в которой его растворимость максимальна ($0,21-0,45 \text{ кг/м}^3$) при температуре 273–353 К.

На основании полученных результатов исследований предложен технологический процесс переработки йодсодержащих растворов нитратной кислоты и оксидов азота методом разбавления их водой без подачи воздуха в реактор. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 1.

Раствор с массовым содержанием 68,85 % HNO_3 , 5 % H_2O , 26,00 % N_2O_4 и 0,15 % I_2 из емкости 2 погружным насосом 1 подают в реактор 3, куда из водяного промывателя 13 поступает вода, содержащая незначительное количество нитратной кислоты.

Перемешивание компонентов в реакторе 3 осуществляется циркуляцией смеси с помощью центробежного насоса 4. Образующаяся суспензия с температурой 298–303 К подается насосом 4 на фильтр 5, где отделяются кристаллы йода. Кристаллический йод периодически возгоняют, кристаллизуют и подают на упаковку или используют для приготовления кондиционного раствора нитратной кислоты и оксидов азота новым способом. Фильтрат, содержащий около 2 % оксидов азота и 0,005 % йода, по-

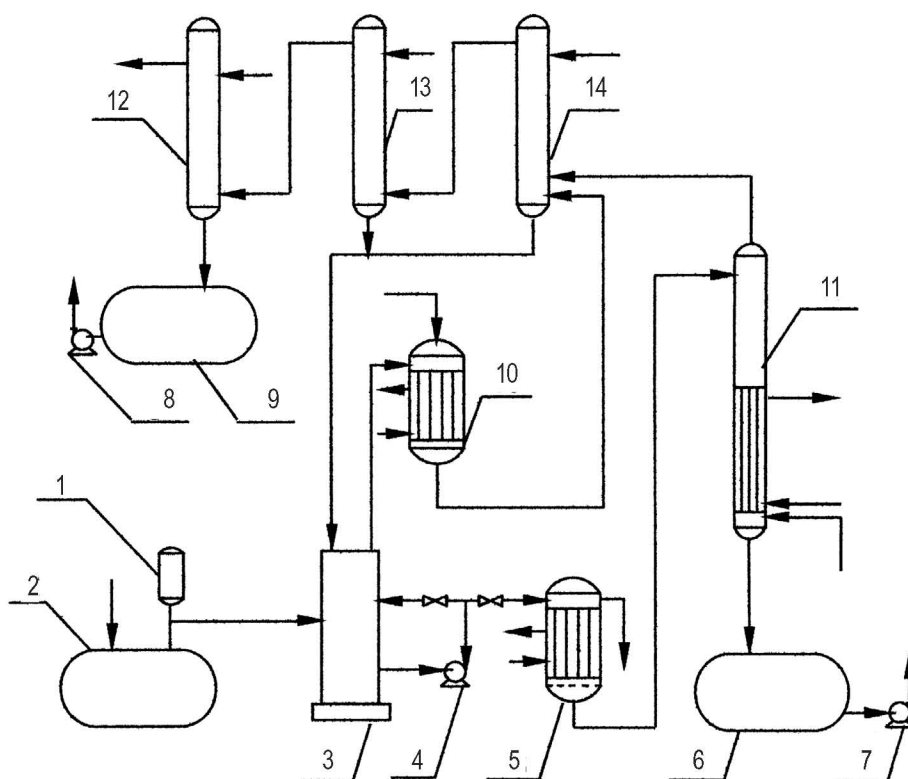


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема переработки растворов $HNO_3 - N_2O_4 - H_2O - I_2 - HIO_3$ методом разбавления водой без подачи воздуха в реактор:

1, 4, 7, 8 – насосы; 2 – емкость; 3 – реактор; 5 – фильтр; 6, 9 – сборники; 10 – окислитель; 11 – продувочная колонна; 12 – санитарная колонна; 13, 14 – промыватели

дают в продувочную колонну 11, где с помощью воздуха при 318–323 К отдувают NO_2 и I_2 . Чистая 60 %-я нитратная кислота из нижней части продувочной колонны 11, поступает в сборник 6, из которого насосом 7 ее направляют на производство аммиачной селитры. Нитрозный газ, содержащий молекулярный йод, из верхней части продувочной колонны 11 поступает в кислотный промыватель 14, орошаемый концентрированной HNO_3 .

Газ, содержащий NO , NO_2 и I_2 , из реактора 3 подают в охлаждаемый водой окислитель 10, в котором происходит практически полное окисление NO до NO_2 кислородом подаваемого воздуха. Из окислителя 10 нитрозный газ поступает в кислотный промыватель 14, где его смешивают с газом из продувочной колонны 11. При взаимодействии концентрированной нитратной кислоты с NO и I_2 ее массовая концентрация понижается до 90 %. Из нижней части кислотного промывателя 14 йодсодержащий водный раствор нитратной кислоты и оксидов азота возвращают в реактор 3.

Из верхней части кислотного промывателя 14 воздух, содержащий пары нитратной кислоты, подается в нижнюю часть водяного промывателя 13, откуда слабый водный раствор нитратной кислоты направляется в реактор 3. Воздух из верхней части водяного промывателя 13 доочищается от возможного проскока кислых паров в санитарной колонне 12, орошаемой водным раствором карбоната натрия. Образующийся раствор нитрата натрия поступает в сборник 9, из которого насосом 8 его периодически подают на производство калиевой селитры.

При переработке 1000 кг йодсодержащего водного раствора нитратной кислоты и оксидов азота получают 1540 кг 60 %-й HNO_3 и 1,5 кг йода.

Расход концентрированной HNO_3 составляет 14 кг, тепла – 126 кДж, холода – 84 кДж.

Более эффективным способом утилизации йодсодержащих растворов нитратной кислоты и оксидов азота является предварительное извлечение из них йода с помощью азотнокислых солей калия и кальция, которые образуют в этой системе нерастворимые йодаты. Физико-химические и технологические исследования позволили определить условия процесса извлечения йода путем взаимодействия растворов с этими солями с последующей фильтрацией суспензии. Существенное влияние на степень извлечения йода оказывает время взаимодействия, исходное соотношение реагентов, концентрация нитратной кислоты, температура и диаметр пор фильтрующего элемента.

Извлечение йода с помощью нитрата кальция при массовом соотношении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{I}_2$, равном 1,3 : 1, и массовой концентрации нитратной кислоты 90–100 % подчиняется кинетическому уравнению. Время, не-

обходимое для полного извлечения йода с помощью $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и KNO_3 , может быть рассчитано по уравнениям [1]. Скорость реакции взаимодействия йода с нитратом кальция в 1,3 раза больше, чем скорость его взаимодействия с нитратом калия. Реакция с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ протекает в зависимости от массовой концентрации HNO_3 , равной 90–95 %, при 20 °С и массовом соотношении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{I}_2$, равном 1,3 : 1, в течение 45–55 часов, а с KNO_3 – при тех же массовых концентрациях HNO_3 , той же температуре и массовом соотношении соли и йода, равном 1,6 : 1, за 60–70 часов.

Мелкодисперсные частицы йодатов находятся во взвешенном состоянии, и их не удается удалить из суспензии путем осаждения с последующей декантацией жидкой фазы. Разделение суспензии возможно осуществить на фильтрующем элементе с диаметром пор около $5 \cdot 10^{-6}$ м. С учетом различного фракционного состава твердой фазы в технологическом процессе предусмотрена двухступенчатая фильтрация. На первой ступени отделяют крупные кристаллы избыточных нитратов, а на второй – мелкодисперсные йодаты.

Технологический процесс извлечения йода (I_2) с помощью реагентов аналогичен процессу извлечения HF и H_3PO_4 .

При переработке 1000 кг йодсодержащего водного раствора нитратной кислоты и оксидов азота получают 260 кг жидких оксидов азота, 730 кг 90–95 %-й HNO_3 и 5,24 кг твердого йодсодержащего отхода. Расход реагентов составляет 3–4 кг, тепла – 336 кДж, холода – 294 кДж.

ВЫВОДЫ

Разработаны рациональные технологические схемы процессов утилизации ингибиторсодержащих растворов нитратной кислоты и оксидов азота с описанием основных стадий.

Даны рекомендации по основному оборудованию и конструкционным материалам, технологическим и гидродинамическим параметрам процессов извлечения ингибиторов коррозии из водных растворов HNO_3 и оксидов азота с помощью реагентов и методом ректификации, а также осушки кислорода и очистки отходящих газов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Созонтов, В.И.** [Текст] / В.И. Созонтов, В.В. Казаков, Г.И. Гринь // Технология утилизации меланжей. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография». – 2006. – 176 с.



2. **Созонтов, В.Г.** Фізико-хімічні основи та розробка технологій складних нітруючих сумішей на основі нітратної кислоти [Текст] / В.Г. Созонтов – Автореф. ... докт. техн. наук : 05.17.01 / НТУ «ХПІ». – Харьков, 2007. – 40 с.
3. **Казаков, В.В.** Технологія утилізації фторвмісних меланжів на основі азотної кислоти [Текст] / В.В. Казаков – Автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / ХДПУ. – Харьков, 2000. – 16 с.
4. **Саломахіна, С.О.** Комплексна технологія утилізації некондиційних продуктів виробництва азотної кислоти [Текст] / С.О. Саломахіна – Автореф. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / НТУ «ХПІ». – Харьков, 2006.

Поступила в редакцію 19.10.2007

Запропоновано технологічну схему утилізації багатокomпонентних систем на основі концентрованої нітратної кислоти. Обґрунтовано оптимальні технологічні параметри, показано процес комплексного знешкодження складних хімічних сполук та його екологічну безпеку.

The technological scheme of recycling multicomponent systems on the basis of the concentrated nitrate acid is offered. Optimum technological parameters are proved, environmental safety and complex neutralization of composite chemical compounds is shown.