

УДК 661.25

**РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОМПЛЕКСНЫМ РЕШЕНИЕМ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И БЕЗОПАСНОСТИ ЧЕЛОВЕКА**

**Ким П.П., Петровский А.М., Перетрутов А.А., Комаров В.А., Чубенко М.Н.**  
*ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,  
Н. Новгород, e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru*

Одним из путей утилизации отработанной серной кислоты (ОСК) производства энергонасыщенных веществ является денитрация и концентрирование денитрированной кислоты с целью повторного использования в основном производстве. Использование ОСК позволяет наряду с частичным обеспечением потребности промышленности в серной кислоте и сокращением единовременных и текущих затрат на развитие сернокислотного производства решать актуальные социально-экономические задачи предотвращения вредных выбросов в окружающую среду и обеспечить безопасность деятельности человека. Глубокая денитрация ОСК, обеспечивающая охрану окружающей среды, возможна при добавке различных денитрирующих агентов, восстанавливающих соединения азота. Выполнен термодинамический анализ взаимодействия оксида азота (III) (азотистой кислоты) и азотной кислоты с 30 индивидуальными соединениями. Для проверки результатов термодинамического анализа исследован состав газовой фазы при денитрации ОСК восстановителями. Разработана и предложена схема технологического процесса денитрации ОСК.

**Ключевые слова:** отработанная серная кислота, энергонасыщенные материалы, термодинамический анализ, глубокая денитрация, состав газовой фазы, охрана окружающей среды

**REGENERATION OF SPENT SULPHURIC ACID IN THE PRODUCTION OF ENERGY-MATERIALS WITH COMPLEX DECISION ENVIRONMENT AND HUMAN SECURITY**

**Kim P.P., Petrovskii A.M., Peretrutov A.A., Komarov V.A., Chubenko M.N.**  
*FSBEI HPE «Nizhny Novgorod state technical University n.a. R.E. Alekseev»,  
N. Novgorod, e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru*

One of the ways of disposing of spent sulphuric acid (SSA) production of energy substances is denitration and concentration centrironovannomu acid for the purpose of re-use in primary production. The use of SSA allows, along with partial support industry needs in sulfuric acid and the reduction of one-time and ongoing costs for the development of a sulphuric acid production to solve urgent social and economic problems prevent harmful emissions into the environment and to ensure the safety of human activity. Deep denitration SSA ensuring the protection of the environment, possible adding different generiruyushch agents, reducing nitrogen compounds. Performed thermodynamic analysis of the interaction of nitric oxide (III) (nitrous acid) and nitric acid with 30 individual compounds. To verify the results of the thermodynamic analysis is used to study the composition of the gas phase during denitration SSA reducing agents. Developed and proposed process flow diagram denitration SSA.

**Keywords:** spent sulphuric acid, saturated materials, thermodynamic analysis, deep denitration, the composition of the gas phase, environment

Одним из важнейших продуктов химии и химической технологии являются промышленные энергонасыщенные материалы. Для удовлетворения растущих потребностей в этих продуктах мощность технологических комплексов по производству промышленных энергонасыщенных веществ в конце 1960-х и в начале 1970-х годов была увеличена в 1,5–2 раза. И в соответствии с этим резко возросло количество отработанных серной и азотных кислот. На установках регенерации кислот перерабатывается до 3 млн т серной кислоты и до 300 тыс. т азотной кислоты в год. При таких объемах перерабатываемых кислот на предприятиях отрасли сложилось тяжелая экологическая ситуация вследствие загрязнения окружающей среды аэрозолем серной кислоты и оксидами азота. Положение усугубилось еще и тем, что большинство предприятий раз-

мещено в густонаселенных районах страны, а некоторые из них в черте города. Учитывая необходимость увеличения мощности производств энергонасыщенных веществ и руководствуясь постановлениями правительства, было принято направление по коренному изменению технологии ОСК.

**Цель исследования**

Была поставлена цель выполнить термодинамический расчет взаимодействия в системе  $N_2O_3(HNO_2) - HNO_3$  – восстановитель, исследовать состав газовой фазы в процессе денитрации различными денитрирующими агентами, разработать и предложить технологическую схему глубокой денитрации, обеспечивающую практически полную денитрацию (суммарное содержание соединений азота в денитрированной кислоте менее  $10^{-2}$ ).

### Материалы и методы исследования

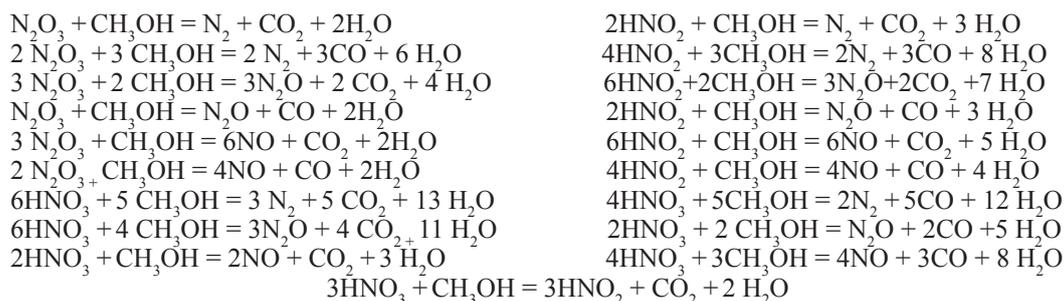
Опыты проводили при температурах 80–160 °С и стехиометрической норме реагентов для восстановления оксида азота (III) и азотной кислоты до элементарного азота, а при использовании одноатомных алифатических спиртов, формальдегида и уротропина их подавали в стехиометрической норме для восстановления соединений азота до оксида азота (II) [1–10].

Термостатированный реактор с мешалкой предварительно продували азотом, очищенным от кислорода пирогаллолом А. В реактор заливали 100 мл исследуемой кислоты и через воронку вводили водные или сернокислые растворы восстановителей. Газообразные продукты реакций, выделяющиеся при введении карбамида, сульфата и сульфита аммония, собирали в газовую бюретку. Анализ газа из бюретки проводили хроматографически (хроматограф серии «Цвет – 100», детектор – катарометр, газ – носитель – азот, температура термостатирования колонок 70 °С) по методике, отличающейся тем, что определение выполняли из одной пробы, проходящей последовательно через колонку с полисорбом 1, первую ячейку катарометра, щелочной поглотитель для удаления кислых газов, металлическую колонку длиной 5 м без насадки, колонку с цеолитом NaX и вторую ячейку детектора. Пробу газа отбирали шприцем после предварительной осуш-

ки над оксидом фосфора (V). Газы, выделяющиеся при взаимодействии соединений азота с метанолом, уротропином, формальдегидом, пропускали через поглотитель с 0,25 и раствором едкого натра для поглощения диоксида углерода, предварительно продутый азотом, и собирали в эвакуированную колбу с 5%-м нейтральным раствором пероксида водорода. Анализ растворов из поглотителя и эвакуированной колбы проводили известными методами. При денитрации серной кислоты карбамидом, сульфатом и сульфитом аммония использовали 70%-ю серную кислоту, содержащую 0,47% HNO<sub>3</sub> и 0,43% HNO<sub>2</sub> и 0,20% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а при денитрации метанолом и формальдегидом 0,3–0,4% HNO<sub>3</sub> и 0,9–1,4% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Достоверность экспериментальных данных подтверждена расчетом материальных балансов по азоту и углероду с учетом содержания газов в мертвом пространстве реакторов, поглотителя и соединительных шлангов [1, 4, 6, 7].

Оксид азота (III) и азотная кислота могут восстанавливаться с выделением таких продуктов, как элементарного азота, оксидов азота (I) и (II), азотистой кислоты. При использовании углеродсодержащих добавок в газовую фазу могут выделяться оксиды углерода (II) и (IV).

Ниже приведены возможные реакции взаимодействия оксида азота (III) (или HNO<sub>2</sub>) и азотной кислоты с метанолом.



В литературе имеется достаточно работ, посвященных денитрации серной кислоты введением различных добавок. Однако не освещен вопрос термодинамического анализа систем N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HNO<sub>2</sub>) – HNO<sub>3</sub> – восстановитель, химизма превращения их в процессе денитрации, состава газовой фазы и выбора денитрирующих агентов. Между тем механизм взаимодействия денитрирующих агентов с соединениями азота может определить принципиальные требования к конструкции и компоновке оборудования при интенсификации денитрации ОСК или очистке контактной серной кислоты и олеума до требований стандарта.

Выполнен термодинамический анализ реакций взаимодействия соединений азота с 30 индивидуальными соединениями.

Расчеты показали, что термодинамически разрешено образование всех предполагаемых продуктов, т.к. величина энергии Гиббса получилась отрицательной и достаточно большой по абсолютной величине. Термодинамически неосуществима только реакция взаимодействия соединений азота с метаном с образованием элементарного азота и диоксида углерода. Судя по величине энергии Гиббса, предпочтительнее протекание реакций с восстановлением соединений азота до элементарного азота и окисления углерода восстановителями до оксидов углерода (II) и (IV).

По активности большинство восстановителей, исходя из полученных данных, близки. Так, например, при взаимодействии оксида азота (III) с восстановителями до азота и диоксида углерода при 130 °С величина энергии Гиббса находится в пределах 540–980 кДж/моль N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исключение составляют гидросиламин (2088), муравьиная, щавелевая, адипиновая кислоты (1168, 2923 и 6297), уксусный ангидрид (3203), пентаэритрит (3426) и янтарная и малоновая кислоты (1802 и 3136 кДж/моль N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Взаимодействие азотной кислоты с восстановителями при этих же условиях дает значение энергии Гиббса для большинства соединений 435–800 кДж/моль HNO<sub>3</sub>. Для гидросиламина, щавелевой, янтарной и малоновой кислот, уксусного ангидрида и пентаэритрита энергия Гиббса составляет соответственно 1707, 2403, 8324, 4602, 2790 и 15440 кДж/моль HNO<sub>3</sub>. При взаимодействии оксида азота (III) с восстановителями с образованием NO и CO<sub>2</sub> энергия Гиббса при температуре 130 °С составляет 40–200 кДж/моль N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за исключением реакции с формальдегидом (308), этанолом (534), муравьиной (706), щавелевой (919) и янтарной кислотами (1471), уксусным ангидридом (1135) и пентаэритритом (2537 кДж/моль N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

При взаимодействии азотной кислоты энергия Гиббса составляет 100–350 кДж/моль HNO<sub>3</sub>, а с фор-

мальдегидом – 442, муравьиной, щавелевой и янтарной кислотами 535, 1348 и 4349, уксусным ангидридом 1756 и пентаэритритом 2599 кДж/моль  $\text{HNO}_3$ .

Активность в ряду предельных одноатомных спиртов по мере увеличения молекулярной массы может понижаться. Следует ожидать, что изомеры спиртов при низкой температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) будут несколько хуже восстанавливать соединения азота, а при высокой температуре ( $130^\circ\text{C}$ ) – более активно.

Проведенный анализ также позволяет предположить, что по мере увеличения степени окисленности атома углерода в ряду  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}_2$  должна возрастать денитрирующая активность соединений. Таким образом, все рассмотренные соединения должны достаточно активно восстанавливать оксид азота (III) и азотную кислоту.

Для разработки безотходного технологического процесса глубокой денитрации ОСК важно знать состав газовой фазы в процессе денитрации. Термодинамический анализ показал, что по мере уменьшения степени окисленности азота в ряду  $\text{N}^{2+}-\text{N}^+-\text{N}^0$  энергия Гиббса возрастает по абсолютной величине. Следовательно, все соединения должны восстанавливать оксид азота (III) и азотную кислоту преимущественно до элементного азота.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для проверки результатов термодинамического анализа был исследован состав газовой фазы при денитрации серной кислоты, содержащей отдельно и совместно  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , восстановителями. Такие данные необходимы и для выявления механизма и разработки технологической схемы глубокой денитрации.

Сульфит, бисульфит, оксалат аммония, гидразин, гидроксилламин, дикарбоновые и щавелевая кислоты, бензиновая и соляровая фракции нефтеперегонки также преимущественно восстанавливают соединения азота до элементного азота.

При использовании сульфит-бисульфитных щелоков содержание оксида серы (IV) в газовой фазе колебалось в зависимости от соотношения указанных реагентов в пределах 30–50%. При особых условиях ведения процесса в газовой фазе практически отсутствуют соединения серы [2].

Основными продуктами денитрации серноазотнокислотной смеси (1,1%  $\text{HNO}_3$ ) оксалатом аммония являются диоксид углерода и азот. С ростом температуры от  $100$  до  $160^\circ\text{C}$  содержание диоксида углерода возрастает с 49,9 до 52,5%, а азота падает с 48,5 до 45,3%. При  $100^\circ\text{C}$  соединения азота в газовой фазе практически отсутствуют, а при  $160^\circ\text{C}$  содержание  $\text{NO}$  доходит до 1,5%. При денитрации серной кислоты, содержащей 0,08%  $\text{N}_2\text{O}_3$  и 2,07%  $\text{HNO}_3$ , с повышением температуры в том же интервале более интенсивнее возрастает содержание  $\text{CO}_2$  (с 38,2 до 48,4%) и па-

дает содержание азота (с 40,6 до 35,4%). При  $160^\circ\text{C}$  содержание  $\text{NO}$  не превышает 0,4%, а  $\text{N}_2\text{O}_3$  4,8 и  $\text{HNO}_3$  до 11%, что связано с резким повышением равновесного парциального давления при повышенной температуре.

При денитрации кислоты, содержащей 1,3%  $\text{HNO}_3$ , продуктами перегонки нефти состав газовой фазы существенно зависит от температуры. При вышеуказанных условиях содержание  $\text{CO}_2$  снижается с 77,1 до 51,7%, азота возрастает с 19,9 до 31,5%. При температуре  $160^\circ\text{C}$  содержание  $\text{NO}$  составляет 4,1%, а  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{HNO}_3$  6,3 и 6,4%. Денитрация кислоты, содержащей 0,89%  $\text{HNO}_3$  и 0,65%  $\text{N}_2\text{O}_3$ , сопровождается выделением  $\text{NO}$  5,5 при  $100^\circ\text{C}$  и 15,5% при  $160^\circ\text{C}$ . Содержание  $\text{CO}_2$  снижается соответственно с 71,3% до 56,5%, выход азота практически не зависит от температуры и составляет 22–24%. При  $160^\circ\text{C}$  содержание  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{HNO}_3$  не превышает 2–3%.

При денитрации серноазотнокислотной смеси, содержащей 1,42%  $\text{HNO}_3$ , адипиновой кислотой газовая фаза состоит из  $\text{CO}_2$  (64–69) и  $\text{N}_2$  (27–29%), выход которых практически не зависит от температуры. При температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  содержание азота доходит до 35%, а  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}$  в газовой фазе отсутствуют. При  $160^\circ\text{C}$  в газе обнаружены 5,5%  $\text{NO}$  и около 1%  $\text{HNO}_3$ . При взаимодействии с нитрозной серной кислотой, содержащей 1%  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , с ростом температуры в газовой фазе возрастает содержание соединений азота, причем при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  они практически отсутствуют, и при температуре ниже  $140^\circ\text{C}$  их содержание не превышает 1%, а при  $170^\circ\text{C}$  содержание  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{HNO}_3$  составляет соответственно 10,5, 0,72 и 2,8%.

Основными продуктами восстановления соединений азота в серной кислоте карбамидом, сульфатом, сульфитом, бисульфитом и оксалатом аммония, гидроксилламином, гидразином, щавелевой и дикарбоновыми кислотами, бензиновой и соляровой фракциями являются диоксид углерода и азот. Оксиды азота переходят в газовую фазу лишь за счет парциального давления над раствором серной кислоты. Степень денитрации в проведенных опытах в зависимости от температуры достигала 99,9%. Эти денитрирующие агенты, преимущественно восстанавливающие соединения азота до элементного азота, можно отнести к одной группе. Эту группу восстановителей можно рекомендовать для глубокой денитрации серной кислоты с малым исходным содержанием

соединений азота без аспирации выделяющихся газов, т.к. продуктами денитрации являются экологически безвредные соединения. Интенсифицировать процесс, проводимый в отдельном аппарате, можно введением в систему неконденсируемой фазы, в частности воздуха, что позволит достичь высоких степеней очистки серной кислоты. В действующей установке восстановитель можно подавать в коллектор денитрированной кислоты или в днище денитратора.

Химизм взаимодействия соединений азота с алифатическими спиртами несколько отличается. При денитрации серноазотнокислотной смеси азотная кислота восстанавливается до оксида азота (II) и до элементарного азота. Так, при денитрации смеси, содержащей 70 %  $H_2SO_4$  и 1,557 %  $HNO_3$ , метанолом продукты денитрации содержат оксиды азота (II) и углерода (IV). Причем, содержание  $CO_2$  практически не зависит от температуры (47,9–48,6 %). С ростом температуры (с 80 до 150 °C) доля азотной кислоты, восстановленной до оксида азота (II), возрастает с 35,3 до 39,1 %. Соответственно снижается доля элементарного азота. Оксид углерода (II) в газовой фазе не был обнаружен.

При совместном содержании оксида азота (III) и азотной кислоты химизм взаимодействия со спиртами принципиально не меняется, хотя при этом температура сильнее влияет на состав продуктов денитрации. Так, при денитрации кислоты, содержащей 70 %  $H_2SO_4$ , 1,515 %  $N_2O_3$  и 0,93 %  $HNO_3$ , метанолом с ростом температуры содержание оксида азота (II) возрастает с 15,4 до 47,3 %, а азота – снижается с 31,6 до 2,6 %. Содержание оксида углерода (IV) несколько снижается (с 45,7 при 80 до 39,8 % при 150 °C). В газах обнаружены следы оксида азота (III) и азотной кислоты (менее 1 % до 130 °C и при 150 °C около 5 %), что по-видимому, обусловлено физической десорбцией их из раствора в соответствии с равновесным парциальным давлением над раствором. При температуре 150 °C серная кислота частично восстанавливается до оксида серы (IV).

Алифатические спирты могут быть рекомендованы для глубокой денитрации ОСК при температуре не выше 130 °C с утилизацией продуктов денитрации, поскольку только некоторая часть связанного азота дефиксируется. Введение этих реагентов возможно как на одну из тарелок действующей денитрационной колонны, так и путем установки принципиально нового реактора.

При использовании уротропина денитрации подвергалась серноазотнокислотная смесь, содержащая 2,48 %  $HNO_3$  и нитроза, содержащая 1,96 %  $N_2O_3$  и 0,6 %  $HNO_3$ . Массовая доля исходной серной кислоты составляла 70 %.

Проведенные исследования показали, что все испытанные восстановители можно разбить на две группы. Одни денитрирующие агенты как карбамид, сульфат, сульфит, гидросульфит аммония, гидрозин, гидроксилламин, дикарбоновая и щавелевая кислоты, бензиновая и соляровая фракция нефтепереработки и т.д., а при использовании углеродсодержащих добавок – до элементарного азота и оксида углерода (IV). Эту группу восстановителей можно рекомендовать для глубокой денитрации ОСК с малым исходным содержанием соединений азота без аспирации выделяющихся газов, так как продуктами денитрации являются экологически безвредные соединения. Интенсифицировать процесс, проводимый в отдельном аппарате, можно введением в систему неконденсируемой фазы, в частности воздуха, что позволит достичь высоких степеней очистки ОСК. В действующей установке восстановитель можно подавать в коллектор денитрированной кислоты или в днище денитратора. Другая группа соединений, такие как алифатические спирты, сернокислые растворы формальдегида и уротропина, пентаэритрит, восстанавливают соединения азота преимущественно до оксида азота (II). Эти восстановители можно рекомендовать в качестве денитрирующих агентов для глубокой денитрации ОСК, подавая их в действующих установках на соответствующие тарелки денитратора. Расход пара при этом снижается в 2–8 раз [3–5]. Процесс может быть осушествлен и в объемном реакторе без продувки воздухом, что по сравнению с денитрацией водяным паром в колонном аппарате является более простым в эксплуатации и удобным для выполнения коррозионной защиты оборудования.

### Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ взаимодействия в системе  $N_2O_3$  ( $HNO_2$ ) –  $HNO_3$  – восстановитель.
2. Определен состав газовой фазы при денитрации ОСК различными денитрирующими агентами.
3. Предложены схемы технологического процесса глубокой денитрации ОСК в зависимости от степени восстановления соединений азота.

### Список литературы

1. Ким П.П., Катраев А.Н., Пастухова Г.В. Химизм процесса денитрации серной кислоты восстановителями // Журн. «Прикл химия». – 1987. – № 4. – С. 927–929.
2. Ким П.П., Козлов Р.В., Никандров И.С. Денитрация ОСК сульфит-сульфатными щелочами // Журн. «Прикл химия». – 1989. – № 4. – С. 843–845.
3. Ким П.П., Комаров В.А., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А., Чубенко М.Н. Денитрация отработанной серной кислоты дикарбоновыми кислотами // Журнал «Хим. пром-сть сегодня». – 2014. – № 7. – С. 39–43.
4. Ким П.П., Пастухова Г.В., Катраев А.Н., Перетрутов А.А. Денитрация отработанной серной кислоты сернокислым раствором уротропина и некоторые его физико-химические свойства // Журн. «Прикл химия». – 1989. – № 1. – С. 97–100.
5. Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А. Использование сернокислых отходов, содержащих уротропин и формальдегин, для регенерации отработанной серной кислоты // Журн. «Прикл химия». – 2000. – № 7. – С. 1220–1223.
6. Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А. Исследование состава газовой фазы при денитрации серной кислоты восстановителями // Журнал «Хим. пром-сть». – 1998. – № 11. – С. 28–30.
7. Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А., Чубенко М.Н., Ким В.П., Комаров В.А. Денитрация отработанной серной кислоты производства высокоэнергетических (энергонасыщенных) веществ и концентрирование азотной кислоты с помощью серной // Журнал «Хим. пром-сть сегодня». – 2015. – № 1. – С. 39–44.
8. Ким П.П., Пастухова Г.В., Чубенко М.Н., Перетрутов А.А., Ким В.П., Комаров В.А. Денитрация отработанной серной кислоты метанолом // Журнал «Хим. пром-сть сегодня». – 2014. – № 12. – С. 30–33.
9. Ким П.П., Перетрутов А.А., Ким В.П., Комаров В.А. Денитрация отработанной серной кислоты // Журнал «Хим. пром-сть сегодня». – 2013. – № 8. – С. 9–10.
10. Ким П.П., Перетрутов А.А., Пастухова Г.В. Денитрация отработанной серной кислоты отходом переработки спирта-сырца и некоторые его физико-химические свойства // Журнал «Хим. пром-сть». – 1998. – № 12. – С. 34–36.