

УДК 661.5

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Р.Х. Фазуллин, аспирант, Р.А.Халитов, д.т.н., профессор

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет» «ФГБОУ ВО «КНИТУ»
г. Казань

В настоящее время развитие производств, применяющих смесь азотной и серных кислот в качестве нитрующего агента, привело к получению значительных количеств отработанных кислотных смесей. На данном этапе развития производства взрывчатых веществ и порохов эти смеси подвергаются регенерации и в необходимых расчетных концентрациях возвращаются обратно в производственный цикл.

Регенерация тройных смесей представляет собой определенные трудности и требует обеспечения нормального ведения процесса разгонки отработанных кислот, а также получения азотной и серной кислот по своим качествам и техническим характеристикам, не уступающим свежим кислотам, применяемым для нитрации. На сегодняшний день проведение процесса регенерации для любого завода обходится крайне дорого, стоимость этого процесса в несколько раз превышает покупку свежих кислот, необходимых для нитрации.

Высокая коррозионная агрессивность азотносерных кислотных смесей, особенно при высоких температурах на стадиях их переработки, резко снижает надежность и срок эксплуатации оборудования регенерации отработанных кислот. Оборудование регенерации является громоздким, обладает высокой материалоемкостью и невысокой надежностью в эксплуатации. Технологический процесс регенерации отработанных кислот сопровождается значительными кислотными газовыми выбросами в виде оксидов азота, тумана серной кислоты и диоксида серы [1].

С экологической точки зрения отработанные кислоты невозможно отправить на слив, так как они содержат растворенные нитросоединения, поэтому теоретически от регенерации невозможно отказаться. Так как некоторое количество производств применяющих смесь азотной и серных кислот в качестве нитрующего агента находятся либо на территории городов, либо в непосредственной близости от них (например ФКП "Казанский государственный казенный пороховой завод» находится в центре миллионного города Казани), стоит острая задача утилизации отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы без нанесения ущерба экологической обстановке.

Перспективным способом утилизации отработанных кислот является получение из них целевых полезных продуктов. Состав отработанной нитрационной кислотной смеси производства нитратов целлюлозы зависит от вида получаемой нитроцеллюлозы и содержит, масс. %: HNO_3 - 10÷18, H_2SO_4 - 23÷39, нитраты целлюлозы - не более 0,5%, H_2O - остальное. Такие отработанные кислотные смеси могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения комплексного минерального удобрения сульфатонитрата аммония.

Согласно оценке консалтинговой компании «Текарт», российское производство минеральных удобрений (азотные, фосфорные, калийные) увеличилось с 17,8 млн т в 2012 году до 22,1 млн т в 2017-м (в пересчете на 100% действующего вещества). Среднегодовой темп роста за этот период составил 4,4%. Лидирующие позиции в структуре выпуска принадлежат азотным удобрениям. Их производство по итогам 2017 года составило 10 млн т — более 45% от всего объема [2].

С учетом востребованности азотсодержащих удобрений и необходимостью утилизации отработанных кислотных смесей без вреда для экологии, наиболее актуальным решением видится полный отказ от регенерации, и переработка отработанных кислот в азотосульфатные удобрения.

Сульфатнитрат аммония является одним из первых синтетических удобрений, обеспечивающим растения первичными и вторичными питательными веществами, азотом и серой. Нитрат аммония является гигроскопичным и нестабильным против детонации веществом, сульфат аммония напротив практически не поглощает влаги и является стабильным. Поэтому составление композиции этих удобрений с формированием соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ приводит к стабилизации смеси и уменьшению поглощения влаги.

Нами разработан способ получения сульфатонитрата аммония, использующим в качестве сырья отработанную нитрационную кислотную смесь производства нитратов целлюлозы [3].

Соотношение мольных долей кислот $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ в отработанной кислотной смеси находится в пределах от 1:2,5 до 1:3,5. Для того, чтобы получить сульфатонитрат аммония, в отработанную кислотную смесь нужно дополнительно добавить свежую азотную кислоту до получения кислотной смеси с массовым соотношением серной кислоты к азотной кислоте 0,75÷1,45 в пересчете на 100% кислоты, после чего раствор направить на нейтрализацию. Для разбавления отработанной нитрационной кислотной смеси может быть использована разбавленная азотная кислота, образующаяся в результате абсорбции оксидов азота, паров и тумана азотной кислоты, выделяющихся на стадии нитрования целлюлозы.

При разбавлении отработанной нитрационной кислотной смеси азотной кислотой температура смеси повышается лишь до 75°C, то есть исключается образование оксидов азота, паров и тумана азотной кислоты.

Исследования показывают, что сульфатонитрат аммония, полученный из отработанных нитрационных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы различного состава (см. таблицу 1), по содержанию азота и серы удовлетворяет требованиям ТУ 2181-036-00205311-08 «Селитра аммиачная серосодержащая» и, следовательно, может использоваться в качестве удобрения.

Таблица 1

Состав полученного сульфатонитрата аммония

Пример	Состав отработанной кислотной смеси, масс.%			Состав полученного сульфатонитрата аммония, масс.%			Состав полученного сульфатонитрата аммония по ТУ 2181-036-00205311-08, масс.%		
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	Азот	Сера	Вода	Азот	Сера	Вода
1	18,5	39,5	42	31,5	5,5	0,3	31±1	6±1	0,3
2	18,5	39,5	42	31,5	5,5	0,3			
3	19,8	71,25	8,95	30	7	0,3			
4	15,93	66,3	17,77	30,5	6,5	0,3			

Внедрение в производство комплексного минерального удобрения сульфатонитрата аммония с использованием в качестве сырья отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы, позволит увеличить рентабельность основного производства за счет исключения из производственного цикла энергозатратного процесса регенерации отработанных кислот. Это позволит исключить негативное влияние на экологическую среду вокруг производства и получить дополнительную прибыль за счет производства азотсодержащего удобрения, являющегося продуктом с высокой ликвидностью.

Список литературы:

1. *Забелин, Л.В.* Защита окружающей среды в производстве порохов и твердых ракетных топлив / Л.В. Забелин, Р.В. Гафиятуллин, Г.Э. Кузьмицкий. – М.: ООО «Недра – Бизнесцентр», 2002. – 174 с.
2. *Дятловская Е.* Цены на удобрения заморозят до ноября. [Электронный ресурс] / Е. Дятловская. – Режим доступа: <http://www.agroinvestor.ru/regions/news/30285-regiony-obespokoeny-rezkim-rostom-tsen-na-udobreniya/>, свободный.
3. Патент 2602097 РФ, МПК С01С 1/18, С05С 3/00. Способ получения сульфатонитрата аммония / Халитов Р.А., Махоткин А.Ф., Мадьяров Р.Р., Хайруллин Р.Р., Валеев И.И.; заявитель и патентообладатель Казань. ФГБОУ

ВО «КНИТУ» - № 2015120763/05; заявл. 01.06.2015; опубл. 10.11.2016. бюл.
№31 – 5с.