

В производстве нитратов целлюлозы получают отработанные кислотные смеси (ОКС) состоящие из азотной, серной кислот и воды. Средний состав кислот: HNO_3 – 10 ÷ 18%; H_2SO_4 – 23 ÷ 29%; около 0,5% нитратов целлюлозы и остальное вода. Общее количество отработанных кислот при производстве 1 т нитроцеллюлозы находится в пределах до 6 ÷ 6,5 т. С целью повторного использования ОКС подвергают регенерации. Технологический процесс регенерации отработанных кислот состоит из стадий денитрации, концентрирования отработанной серной кислоты и абсорбции оксидов азота[1,2]. Стадия денитрации осуществляется в колонных аппаратах барботажного типа при непосредственном контакте кислотной смеси и перегретого водяного пара с получением 98%-ной азотной кислоты. Денитрация отработанных кислот представляет собой процесс экстрактивной дистилляции, в котором экстрагентом является серная кислота. Серная кислота поглощает воду и тем самым способствует повышению содержания азотной кислоты в газовой фазе. В колонне денитрации отработанных кислот одновременно протекает большая совокупность тепломассообменных и физико-химических процессов. Колонну денитрации по высоте, начиная сверху, условно можно разделить на следующие зоны (рис.1): - зона отгонки оксидов азота (2 - 3 тарелки); - зона осушки паров азотной кислоты (2 - 3 тарелки); - зона денитрации отработанной серной кислоты (12 - 15 тарелок). Рассмотрим физико-химические основы этих процессов и определим возможные пути их интенсификации. В верхней зоне колонны осуществляют отгонку оксидов азота из их растворов в 98 %-ной азотной кислоте методом десорбции из горячего раствора, при этом протекает реакция [3]: $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{NO}_2 - Q$ (1) Рис. 1 - Колонна денитрации отработанных кислотных смесей Реакция связана с поглощением тепла, и равновесие реакции смещается вправо с повышением температуры. В результате получают концентрированную азотную кислоту, свободную от оксидов азота. Отгонку оксидов азота можно рассматривать как быстрый тепломассообменный процесс, скорость которого определяется скоростью подвода тепла, подводимого газовым потоком. Для повышения скорости отгонки оксидов азота необходимо увеличить скорость тепломассообмена: создать интенсивный гидродинамический режим и большую поверхность контакта фаз на ступенях колонны. В следующей зоне происходит осушка паров азотной кислоты серной кислотой. Коэффициент массопередачи при абсорбции паров воды серной кислотой рассчитывают по уравнению [4]: $K = k_0 \cdot W^m$ (2) где k_0 константа, численно равная коэффициенту массопередачи при скорости газа 1 м/сек; W фиктивная скорость газа в колонне; $m = 0,5$ - при ламинарном потоке; $m = 0,8$ - при турбулентном потоке. С увеличением скорости газа повышается интенсивность абсорбции паров воды серной кислотой. Для интенсификации процесса осушки необходимо создание развитого гидродинамического режима, увеличение площади поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Механизм

процессов, протекающих в зоне денитрации отработанной серной кислоты, можно представить одновременной совокупностью ряда физико-химических процессов представленных на рис. 2. Рис. 2 - Механизм процессов, протекающих в зоне денитрации

Скорость денитрации определяется в основном скоростью гидролиза нитрозилсерной кислоты и скоростью испарения малых количеств азотной кислоты. Нитрозилсерная кислота (HNSO_5), полученная при растворении оксидов азота, в безводной серной кислоте вполне устойчива. В водных же растворах серной кислоты она гидролизуется: $\text{HNSO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$ (3)

Азотистая кислота, образующаяся при гидролизе, неустойчива и распадается по реакции: $2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$ (4)

(1.5) Процесс разложения нитрозилсерной кислоты с выделением оксидов азота из серной кислоты является процессом денитрации нитрозы. Процесс денитрации нитрозы состоит из двух последовательно протекающих стадий: гидролиза нитрозилсерной кислоты; - диффузии выделяющихся из раствора в газовую фазу оксидов азота.

Нитрозилсерная кислота является довольно стойким соединением, которое при концентрациях H_2SO_4 выше 70% не разлагается полностью даже при температуре кипения. Вытекающая из денитрационной колонны серная кислота должна содержать минимально возможное количество оксидов азота. Это необходимо для уменьшения потерь азотной кислоты, а главным образом потому, что нитрозилсерная кислота обладает сильными коррозионными свойствами. Поэтому реакция денитрации является весьма важной стадией процесса, протекающего в колонне. На скорость денитрации значительное влияние оказывает температура. При нагревании 70%-ной серной кислоты от 50 до 100 °C скорость денитрации возрастает примерно в 2,5 раза. Поэтому практически денитрацию ведут с помощью перегретого до 250 ÷ 300°C водяного пара с таким расчетом, чтобы разбавление кислоты конденсатом соответствовало конечной концентрации 68 ÷ 70% H_2SO_4 . В этих условиях содержание нитрозилсерной кислоты не превышает 0,03% масс. При высокой температуре гидролиз нитрозилсерной кислоты протекает быстро и не лимитирует процесс выделения оксидов азота. Скорость выделения N_2O_3 из раствора лимитируется скоростью диффузии триоксида азота через пограничный слой, эта скорость пропорциональна концентрации N_2O_3 в растворе и зависит от степени турбулизации газового и жидкостного потоков. Для эффективной диффузии оксидов азота из жидкости необходимо увеличение поверхности контакта фаз и повышение температуры жидкости. При денитрации с помощью острого пара в колонне барботажного типа при постоянном разбавлении серной кислоты от 80 до 68% время денитрации связано со степенью денитрации уравнением [5] (5) где τ - время денитрации, мин; k_1 - константы скорости денитрации, мин⁻¹; a степень денитрации, доли единицы. Зависимость константы скорости денитрации от температуры описывается следующим уравнением: (6) На процесс денитрации существенное

влияние оказывает концентрация серной кислоты. При концентрации серной кислоты более 75% процесс денитрации протекает в кинетическом режиме и лимитируется скоростью химической реакции гидролиза нитрозилсерной кислоты. В этом случае для интенсификации процесса необходимо повышение температуры и увеличение объема жидкости на ступенях, т.е. скорость процесса в кинетическом режиме пропорциональна объему жидкости на ступени. При концентрации серной кислоты менее 75% процесс денитрации нитрозы протекает в диффузионном режиме, и процесс лимитируется процессом диффузии триоксида азота из объема жидкости. Степень гидролиза нитрозилсерной кислоты увеличивается с повышением температуры и понижением концентрации серной кислоты. При температуре 150 - 160°C и концентрации отработанной серной кислоты менее 70% реакцию гидролиза нитрозилсерной кислоты можно считать мгновенной, а число теоретических ступеней контакта фаз при этом не превышает трех. Для интенсификации процесса денитрации необходимо увеличение степени турбулизации газожидкостного потока с целью создания развитой поверхности контакта фаз. Все ранее проведенные исследования относятся к процессу денитрации нитрозов, в которых содержание оксидов азота значительное. В отработанных кислотах производства нитратов целлюлозы оксиды азота содержатся в незначительных количествах. Более высокое содержание оксидов азота характерно для отработанных кислот производства взрывчатых веществ. В процессе денитрации ОКС нитрозилсерная кислота, в результате частичного разложения азотной кислоты в зоне денитрации, образуется в небольшом количестве и находится в основном в верхних ступенях зоны денитрации. Большое количество рабочих ступеней колонны денитрации определяется медленным испарением азотной кислоты. Основное количество азотной кислоты испаряется в трех - четырех верхних ступенях зоны денитрации. Небольшие количества азотной кислоты (4 , 6%) испаряются медленно и составляют основную часть зоны денитрации (8 , 10 тарелок). Медленное испарение остатков азотной кислоты объясняется малым количеством газовой фазы и невысокой степенью турбулизации жидкости в зоне денитрации. Из анализа физико-химических процессов, протекающих в зоне денитрации, можно предположить, что процесс денитрации лимитируется процессом испарения азотной кислоты и диффузии триоксида азота из объема жидкости. В зоне денитрации концентрация серной кислоты менее 70% и процесс гидролиза нитрозилсерной кислоты находится в диффузионной области. Из практики эксплуатации колонн денитрации известен способ интенсификации процесса дополнительным введением пара в колонну в средней части зоны денитрации. С целью определения влияния концентрации азотной кислоты на закономерности процесса гидролиза нитрозилсерной кислоты нами проведены исследования испарения азотной кислоты из тройной кислотной смеси. Исследования процесса денитрации проводились на модели барботажного

аппарата на реальной отработанной кислотной смеси, поступающей на денитрацию из стадии этерификации целлюлозы. Состав кислотной смеси %, 15,03 HNO_3 ; 59 H_2SO_4 ; 25,97 H_2O . На рис.3 представлена зависимость остаточного содержания азотной кислоты в отработанной кислотной смеси от времени продувки раствора воздухом. Рис. 3 - Зависимость содержания азотной кислоты в жидкости от времени продувки воздухом при температуре 150°C : 1 - при расходе воздуха 1,0 м³/ч; 2 - при расходе воздуха 2,0 м³/ч. Из рис.3 видно, что в процессе десорбции HNO_3 из раствора по мере уменьшения концентрации азотной кислоты в жидкости механизм процесса десорбции остаётся постоянным и не зависит от концентрации HNO_3 в жидкости. Анализ состава кислот в барботере показал, что нитрозилсерная кислота при глубоком извлечении остатков азотной кислоты в растворе отсутствует. Это является подтверждением того, что скорость реакции разложения нитрозилсерной кислоты превышает скорость десорбции HNO_3 из жидкости. С увеличением расхода воздуха скорость десорбции азотной кислоты из раствора увеличивается. Медленное испарение азотной кислоты в промышленной колонне объясняется тем, что в зоне денитрации количество газовой фазы недостаточно и температура раствора ниже температуры кипения. Недостаточная температура получается от того, что пар внутри колонны дозируется не по тепловому, а по материальному балансу на получение 98%-ной азотной кислоты. Для ускорения процессов, протекающих в зоне денитрации, требуется увеличение скорости, как теплопередачи, так и массоотдачи, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе. Уравнение скорости десорбции азотной кислоты из тройной смеси кислот имеет вид: (7) где p — давление паров азотной кислоты в газе равновесное и текущее соответственно. Скорость десорбции HNO_3 зависит в основном от скорости диффузии паров азотной кислоты через поверхностную пленку газа. Газовая фаза содержит в основном пары воды, а также оксиды азота и пары азотной кислоты. Проведенный анализ основ физико-химических процессов, протекающих в различных зонах колонны, показал, что пути интенсификации процессов во всех зонах колонны совпадают. Во всех зонах необходимо увеличить скорость тепломассопередачи и величину активной поверхности контакта фаз.