

Изобретение относится к технологии утилизации отходов промышленности, в частности, к технологии переработки азотно-кислотных окислителей ракетных топлив типа АК, не нашедших использования по прямому назначению, в неконцентрированную азотную кислоту. Полученная неконцентрированная азотная кислота с примесями ингибирующих добавок используется для производства сложных минеральных удобрений при азотно-кислотном разложении природных фосфатов.

Известен способ утилизации азотно-кислотного окислителя амила, представляющего собой жидкие оксиды азота в концентрированную азотную кислоту (постоянный регламент № 20 цеха 6/1 производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза). При этом переработка амила осуществляется на установке производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом, основное оборудование которой изготовлено из чистого алюминия и работает при температурах до 100°C.

Недостатками указанного способа являются возможность утилизации азотно-кислотного окислителя, состоящего только из оксидов азота без примесей веществ, и необходимость использования оборудования из алюминия особой чистоты марки А99.

Известен также способ утилизации азотно-кислотного окислителя типа АК, ингибированного соединениями йода (Бондарев В.М. Переработка меланжей на основе азотной кислоты, содержащих соединения йода / Збірка доповідей Всеукраїнської науково-методичної конференції "Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій". – Днепродзержинск, 1996. - С. 64), предусматривающий предварительное извлечение соединений йода с помощью специальных реагентов и последующую переработку на установке прямого синтеза при температурах выше 40°C. В процессе утилизации получают как товарные продукты нитроолеум, 70% ную азотную кислоту и кристаллы йодноватистой кислоты.

Недостатками этого способа является необходимость создания автономного узла для выделения йода, использование дорогостоящих реагентов для связывания йода, а также применение высоколегированных спецсталей для оборудования выделения йода и алюминия А99 для оборудования окончательной переработки окислителей, работающего при повышенной температуре.

Наиболее близким по своей технической сущности и решаемой задаче является способ переработки окислителей на основе азотной кислоты, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту, в полезные продукты (Казakov В.В. Переработка фторсодержащих меланжей на основе азотной кислоты в полезные продукты. /Збірка доповідей Всеукраїнської науково-методичної конференції "Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій". – Днепродзержинск, 1996. - С. 63).

Учитывая высокую коррозионную активность перерабатываемых окислителей, авторы предлагают использовать специальные реагенты (пористое стекло, фторированные полимеры, циалиты и др.) для извлечения фтористого водорода из нитроолеума. После удаления HF при температуре процесса выше 60°C в специальном оборудовании получают раствор концентрированной азотной кислоты и тетроксид азота, содержащий примеси фосфатов, который затем перерабатывается в неконцентрированную азотную кислоту и далее в удобрения. Образующиеся по этому способу отходы непрореагировавшего реагента, фторидов и фосфатов могут служить добавкой к минеральным удобрениям.

По этому способу требуется осуществление процессов адсорбции, декантации и фильтрации реагента с HF в оборудовании выполненном из экзотических материалов, коррозионно-стойких при повышенных температурах. Использование концентрированной азотной кислоты с растворенным в ней тетраоксидом азота и примесью фосфатов авторы предлагают проводить при условиях требующих применения специальных материалов на основе тантала. Применение твердых отходов, образующихся по этой технологии утилизации, как добавки к минеральным удобрениям является неправомерным.

Целью настоящего изобретения является разработка способа утилизации азотно-кислотных окислителей типа АК с добавками HF,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{I}_2$  путем изменения технологических параметров процесса так, чтобы обеспечить получение продукционной неконцентрированной азотной кислоты для производства сложных удобрений с использованием типового оборудования, выполненного из широко применяемой легированной стали класса 1810.

Поставленная цель достигается тем, что в способе переработки окислителя, включающем смешение утилизируемого сырья с предварительно охлажденной неконцентрированной азотной кислотой в колонном аппарате любого типа (насадочный, тарельчатый) с одновременной отдувкой оксидов азота воздухом и последующее поглощение оксидов азота, согласно изобретению, проводят смешение утилизируемого окислителя с циркулирующей, предварительно охлажденной неконцентрированной азотной кислотой в соотношении 1:51:12 до содержания азотной кислоты в получаемой смеси 55-60% масс., неконцентрированную азотную кислоту подают на смешение с температурой от минус 15 до плюс 20°C, а температуру в зоне смешения потоков и получаемой смеси поддерживают не более 25°C.

Благодаря данным параметрам температурного режима и значений соотношения реагирующих потоков окислителя неконцентрированной азотной кислоты при котором масса потока разбавления превышает массу перерабатываемого окислителя в 5-12 раз, температурный разогрев полученной смеси в результате выделения тепла разбавления и тепла реакции превращения оксидов азота не превышает 5°C, что резко снижает коррозионную активность полученной азотной кислоты и позволяет использовать в качестве конструкционного материала сталь 12Х18Н10Т.

Полученная продукционная 55-60% неконцентрированная азотная кислота с содержанием HF до 0,35% масс и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до 0,7% масс используется для разложения природных фосфатов в процессе производства сложных удобрений.

Сущность изобретения поясняется следующим примером.

Раствор 56%-ной неконцентрированной азотной кислоты с температурой 10°C подают на орошение насадочной колонны, в среднюю часть которой непрерывно дозируют перерабатываемый окислитель следующего состава:

$\text{HNO}_3$	не менее 73,1%
$\text{N}_2\text{O}_4$	17,5-22,5%
HF	0,5-0,75%
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,0-1,3%.

При этом массовое соотношение окислителя и неконцентрированной азотной кислоты составляет 1:10. В процессе смешения потоков одновременно с процессом разбавления происходит образование азотной кислоты из оксидов азота, воды и кислорода.

За счет значительной массы кислоты разбавления полученная смесь разогревается только до температуры 13°C и имеет состав:

HNO <sub>3</sub>	59%
HF	0,35%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,70%
H <sub>2</sub> O	остальное.

Полученную азотную кислоту из нижней части колонны разделяется на два потока - 1 часть производственной азотной кислоты поступает на склад готовой продукции, а 10 частей возвращается в голову процесса после предварительной подготовки. Подготовка циркулирующей азотной кислоты заключается в дозировке парового конденсата с температурой 1520°C до получения содержания HNO<sub>3</sub> 56% масс, и охлаждении в рассольном холодильнике до 10°C.

В колонне при смешении окислителя и азотной кислоты связывается 85% оксидов азота, содержащихся в исходном окислителе. Непрореагировавшие оксиды азота отдуваются воздухом, который подают в нижнюю часть колонны. Отдувочные газы с содержанием оксидов азота до 0,5% об. подвергают каталитической очистке и после снижения содержания NO<sub>x</sub> в газе до санитарной нормы выбрасывают в атмосферу.

Скорость коррозии стали 12X18H10T в получаемой азотной кислоте, указанного состава, при температуре 20°C не превышает 0,005 г/м<sup>2</sup> час, т.е. в соответствии с ГОСТ 1381968 в этих условиях сталь 12X18H10T обладает повышенной устойчивостью.

Примеры осуществления способа в зависимости от содержания компонентов и состава перерабатываемого окислителя и технологических параметров процесса приведены в таблице.

Таблица	Примечания	Содержание NO <sub>x</sub> в производственной кислоте не превышает 0,2% масс. По ГОСТ1381968 3 балла характеризуют повышенную устойчивость металла 4 – устойчивый 6 – пониженная устойчивость												8 и 9 слабоустойчивый		
		3	3	3	4	3	4	3	4	3	4	4	6	8	9	9
	Коррозионная стойкость стали класса 1810 по ГОСТ 1381968															
	Темп смеси	14	17	16	22	15	20	16	23	17	19	22	28	42	50	50
	Темп кислот на смешение	5	10	12	20	6	18	11	20	8	13	20	6	20	25	25
	Соотношение кислота окислитель	5	7	9	12	5	12	8	10	5	8	12	3	2	1	1
	Состав производственной кислоты % масс	H <sub>2</sub> O	ост	ост	ост	ост	ост	ост	ост	ост	ост	ост	ост	Процесс не идет из за повышенной коррозии оборудования		
		I <sub>2</sub>				0,02	0,03									
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,70	0,70	0,70	0,70		следы	0,02	0,4	0,48	0,55				
		HF	0,36	0,35	0,35	0,35		0,25	0,28							

		HNO <sub>3</sub>	60	59	57	55	60	55	57	56,5	60	57	55				
	Состав окислителя % масс	I <sub>2</sub>					0,15	0,2								0,2	
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,25	1,25	1,25	1,25			0,01	0,05	0,9	1,0	1,2	1,25	1,25		1,0
		HF	0,75	0,75	0,75	0,75			0,5	0,6				0,75	0,75		
		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22	22	21	21	27	27,8	26,5	27	20,1	21	21,8	22	22	2,78	21
		HNO <sub>3</sub>	76	76	77	77	72,85	72,00	73,0	72,4	79	78	77	76	76	72	78
	№ п/п		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15