

РАЗРАБОТКА ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНЫХ СОЛЕЙ

доц. З.Т.Рузиева, асс. М.Ф.Дустмуродова

Республика Узбекистан, г. Карши. Каршинский инженерно-экономический институт

Received 4th Oct 2023, Accepted 6th Nov 2023, Online 2nd Dec 2023

Abstract: Sodium nitrite can be obtained in two ways: by reacting sodium sulfate with calcium nitrite or nitrate, calcium nitrite, formed after the absorption of nitrous gases with lime milk. Study of mutual solubility of the quaternary water system of nitrites, nitrates and sulfates of sodium and calcium and its constituent ternary systems at 250 C. Their isothermal solubility diagrams has been set up.

Keywords: Бинарные и тройные водные системы, эвтонических растворов граничных тройных систем, термостатировании, фигуративных точек, четырехводного нитрата кальция, изотермическим методом.

INTRODUCTION

Одним из возможных путей получения нитрата и нитрита натрия является конверсия в водной среде сульфата натрия нитратом и нитритом кальция.

Технологическая основа данных процессов базируется на физико – химических свойствах четверных систем 2Na^+ , Ca^{2+} // SO_4^{2-} , 2NO_3^- - H_2O ; 2Na^+ , Ca^{2+} // SO_4^{2-} , 2NO_2^- - H_2O и их составляющих тройных систем. Сведения по этим четверным системам в литературе отсутствуют. В связи с этим для физико – химического обоснования процесса получения нитрата и нитрита натрия конверсией нитрата и нитрита кальция сульфатом натрия изучена растворимость в вышеуказанных четверных системах и отдельных составляющих тройных систем при 25°C [1].

Нитрит натрия получается по двум вариантам: По первому варианту нитрит – нитратный раствор кальция, образующийся при щелочной абсорбции, сначала нейтрализуют азотной кислотой (до pH 5 – 5,5). Далее раствор выпаривают и кристаллизуют нитрит кальция с дальнейшим отделением от маточного раствора нитрат – нитрита кальция (рис. 1).

Твердый нитрит кальций и сульфат натрия направляют на обменное разложение, которое проводят в реакторе с циркулирующим раствором нитрита натрия. По второму варианту раствор нитрит - нитратов кальция, образующийся при абсорбции нитрозных газов циркулирующими растворами с активным CaO, реагирует при стехиометрическом соотношении с сульфатом натрия. После этого полученный нитрит – нитратный раствор натрия отделяется на фильтре от гипса. Полученный раствор подвергается выпарке и кристаллизации с выпадением в твердую фазу нитрита натрия. После отделения центрифугированием готового продукта – нитрита натрия, маточный раствор нитрита натрия вновь возвращается на стадию выпарки и перерабатывается на твердый продукт [2].

Также по первому варианту твердый одноводный нитрит кальция полученный по схеме (рис.1) и десятиводный сульфат натрия соответственно растворяют в растворителях (поз.1^а и поз.1^б), (рис.1). Приготовленный раствор направляют на обменное разложение (рис. 1), которое проводят в стальном реакторе (поз. 1). Процесс конверсии продолжается около 1 часа. Гипс отделяют от раствора на барабанном вакуум – фильтре, а раствор (поз. 2) и направляют на выпарку (поз. 6) на первый выпарной аппарат (поз. 6). Поступающий щелок с содержанием 26,75% NaNO_2 , 0,71% CaSO_4 выпаривают при 100°C до концентрации нитрита натрия 61,71% NaNO_2 , 0,030% CaSO_4 (рис. 1.).

Выпавший осадок гипса фильтруют (поз. 2^{II}). Выделенный щелок через сборник (поз. 4^{II}) с помощью центробежного насоса (поз. 5^{II}) направляют в кристаллизатор (поз. 7) где при охлаждении раствора до 10°C выделяются кристаллы NaNO_2 . Кристаллический продукт после отделения на фильтре (поз. 2^{III}) содержит 95-99% NaNO_2 . Полученный маточный раствор Аз (содержащий 43,16 NaNO_2 , 0,046% CaSO_4) из (поз. 4^{III}) с помощью центробежного насоса (поз. 5^{III}) направляется на (поз. 4), где смешивается с маточным раствором, образующимся после конверсии. Влажный осадок нитрита натрия сушат при 100-110°C на барабанной сушилке (поз. 8).

Оптимальные условия осуществления технологического процесса:

Концентрация раствора нитрита кальция, %.....	80-90%
Температура конверсии нитрита кальция сульфатом натрия, °C.....	25-30
Концентрация оборотного раствора нитрита натрия, %.....	30-45
Соотношение Т:Ж в пульпе с осадком гипса.	1: (2,5÷3,5)
Продолжительность конверсии нитрита кальция сульфатом натрия, мин.....	60-120
Температура в выпарном аппарате, °C.....	100-110
Температура в кристаллизаторе, °C.....	10 -25
Температура при сушке влажного нитрита натрия в барабанной сушилке, °C.....	100-110

Цех получения нитрита натрия по второму варианту из окислов азота, известкового молока и сульфата натрия состоит из трёх отделений: щелочной абсорбции, конверсии и выпарки (рис.1). Нитрозные газы, содержащие примерно 2-4% окислов азота, проходят через абсорбционные башни (поз.1). Абсорбционная башня орошается известковым молоком (100-140 г/л CaO) из сборника (поз.2) нитрит-нитратным раствором, выходящим из сборника (поз.3). Нитрит-нитратные щелока из абсорбционной башни через сборник (поз.3) центробежным насосом (поз.4) направляются на конверсию. Нитрозные газы после абсорбционной башни направляются на скруббер (поз.15) и далее удаляются в атмосферу. Нитрит-нитратные щелока, полученные в результате щелочной абсорбции, содержат примерно 75-95% нитрита и 5-25% нитрата кальция [3].

Растворы нитрита и нитрата кальция направляют на обменное разложение, которое проводят в стальном реакторе (поз.5), обогреваемого паром. В реактор постепенно вводят измельчённый сульфат натрия или его раствор в виде слабых горячих щелоков, содержащих нитрит – нитрат натрия.

Для ускорения процесса конверсии и предотвращения забивания реактора осадком сульфата кальция, образующимся в результате обменной реакции между Na_2SO_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, в нижнюю часть аппарата подают сжатый воздух или перемешивают раствор механической мешалкой.

Процесс конверсии продолжается около 1 часа. Гипс отделяют от раствора на тканевых фильтрах; соотношение Ж:Т = 2,5-3:1, концентрация NaNO_2 и NaNO_3 в жидкой фазе 14-34,0% и 1,5 – 4,5%

соответственно. Эта суспензия отфильтровывается от $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на барабанном вакуум- фильтре (поз.7) и направляется на выпарку. Гипс, содержащий после фильтрации 10,2-13,0% NaNO_2 и 1,02 - 1,30% NaNO_3 , промывают в репульпаторе промывной водой из поз.15, при этом суммарное содержание NaNO_2 и NaNO_3 в шламе снижается до 0,05-2%. Удаляемый из фильтра (поз.7) сульфат кальция можно использовать для технических целей.

Упаривание растворов нитрита и нитрата натрия Ро (содержащие 22,14% NaNO_2 , 2,44% NaNO_2 и 0,56% CaSO_4) проводится в двухкорпусных выпарных установках [3].

Можно использовать выпарные аппараты вертикального типа с внутренней или выносной греющей камерой. На первый выпарной аппарат (поз.11) поступающий щелок с содержанием Ро выпаривают при 100-110°C до концентрации нитрита натрия Р₁ (содержащего 51,66% NaNO_2 ; 5,74% NaNO_3 и 0,03% CaSO_4). Выпавший осадок гипса фильтруют (поз.7). Во избежание кристаллизации NaNO_2 температуру в баке (поз.9) поддерживают в пределах 90-105°C при помощи парового обогрева. Выделенный щелок через сборник (поз.9) с помощью центробежного насоса (поз.10) направляется на второй выпарной аппарат, где выпаривается до образования пульпы с содержанием 76% нитрита натрия и 8,0% нитрата натрия. Горячий раствор нитрита и нитрата натрия направляют в кристаллизатор (поз.12) Здесь при охлаждении раствора до 21°C выделяют кристаллы NaNO_2 .

Кристаллический продукт после отделения на фильтре (поз.7) от маточного раствора содержит 95-99% NaNO_2 . Полученный маточный раствор из (поз.9^{III}) с помощью центробежного насоса (поз.10) направляется на, конверсию или на инверсию (поз.9) для получения нитрата натрия. Влажный осадок нитрита натрия сушат при 100-110°C в барабанной сушилке (поз.13).

Для получения более чистого нитрита натрия кристаллический нитрит натрия после первой кристаллизации обычно промывают холодной водой, растворяют в паровом конденсате и подвергают кристаллизации. Концентрированный раствор NaNO_2 , получаемый при растворении соли в паровом конденсате, отфильтровывают на фильтре и направляют в кристаллизатор. После отделения от маточного раствора на фильтре кристаллический нитрит натрия сушат горячим воздухом (105-110°C) во вращающемся барабане [4,5].

Как показывают токсикологические исследования РесЦГСЭН синтезированный нитрит натрия соответствует ГОСТу 19906-74 (токсикологическое заключение прилагается). На модельной установке Чирчикского ОАО «Электркимёсаноат» апробирована предложенная технология по получению нитрита натрия (приложение 1). Нарботана опытная партия нитрита натрия, отработаны и установлены следующие основные технологические параметры ее производства (приложение 2). Лабораторный регламент и акт испытания прилагается (приложения 2 и 3). Оптимальные технологические параметры производства нитрита натрия.

Концентрация известкового молока, г/л.....	100-140
Соотношение $\text{NO}:\text{NO}_2$, моль.....	(60-70):((40-30)
Продолжительность орошения нитрозных газов, минут...	30
Температура в абсорбционной башне, °C.....	30-45
Температура конверсии нитрита кальция сульфатом натрия, °C.....	25-30
Концентрация оборотного раствора нитрита натрия, %..	25-50
Соотношение Т:Ж в пульпе с осадком гипса, моль.....	1: (2,5-3,5)
Соотношение нитрит кальция: сульфат натрия при конверсии, моль.....	1:1

Продолжительность конверсии нитрита кальция сульфатом натрия, мин

.....	60
Температура в выпарном аппарате, °C.....	100-110
Температура в кристаллизаторе, °C.....	10-25
Температура при сушке влажного нитрита натрия в барабанной сушилке, °C.....	100-110

Таким образом, на основании проведённых исследований предложена обобщенная технологическая схема и исходные данные (приложение 4) получения нитрита натрия и кальция из известняка, мирабилита и нитрозных газов.

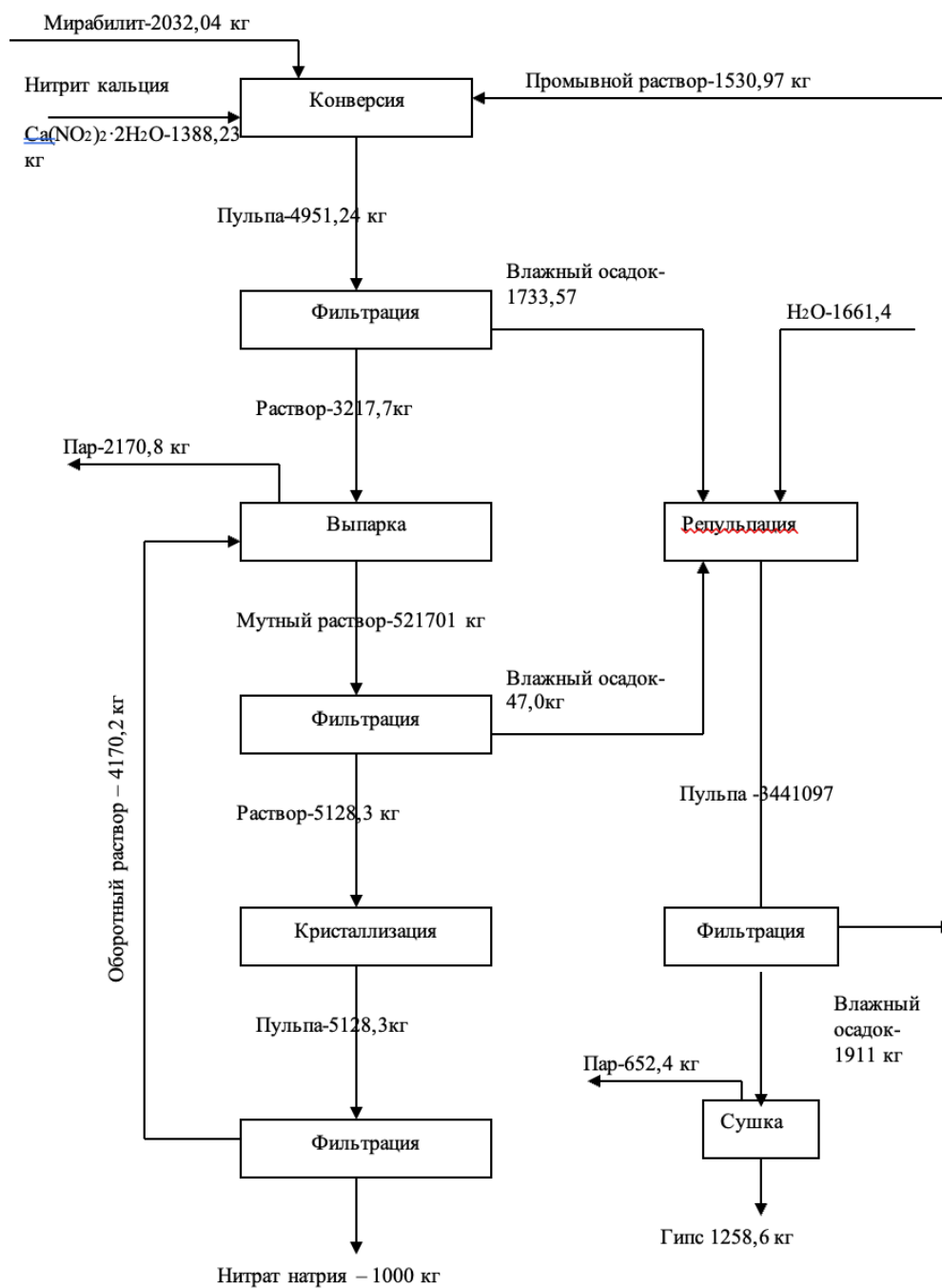


Рис. 1. Материальный баланс получения нитрита натрия из нитрита кальция.

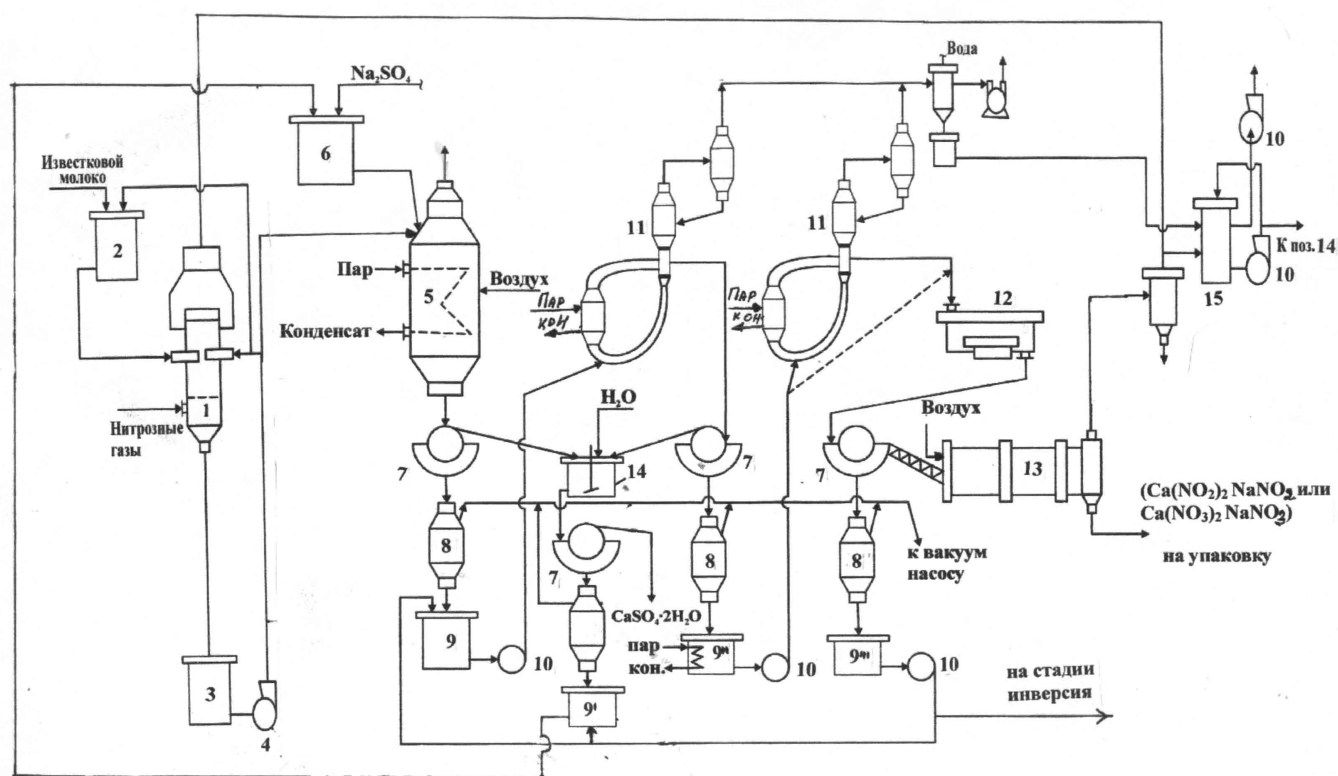


Рис.5.10. Технологическая схема производства нитрита натрия

1-абсорбционная башня; 2,3,6,9-сборники; 4,10 - центробежные насосы; 5-реактор; 7-барабанные фильтры; Р-рессевер; 11-выпарные аппараты; 12-кристаллизатор; 13-барабанная сушилка; 14-регулятор; 15-скруббер.

Рис. 2. Материальный баланс получения нитрита натрия из оксидов азота, извести и мирабилита.

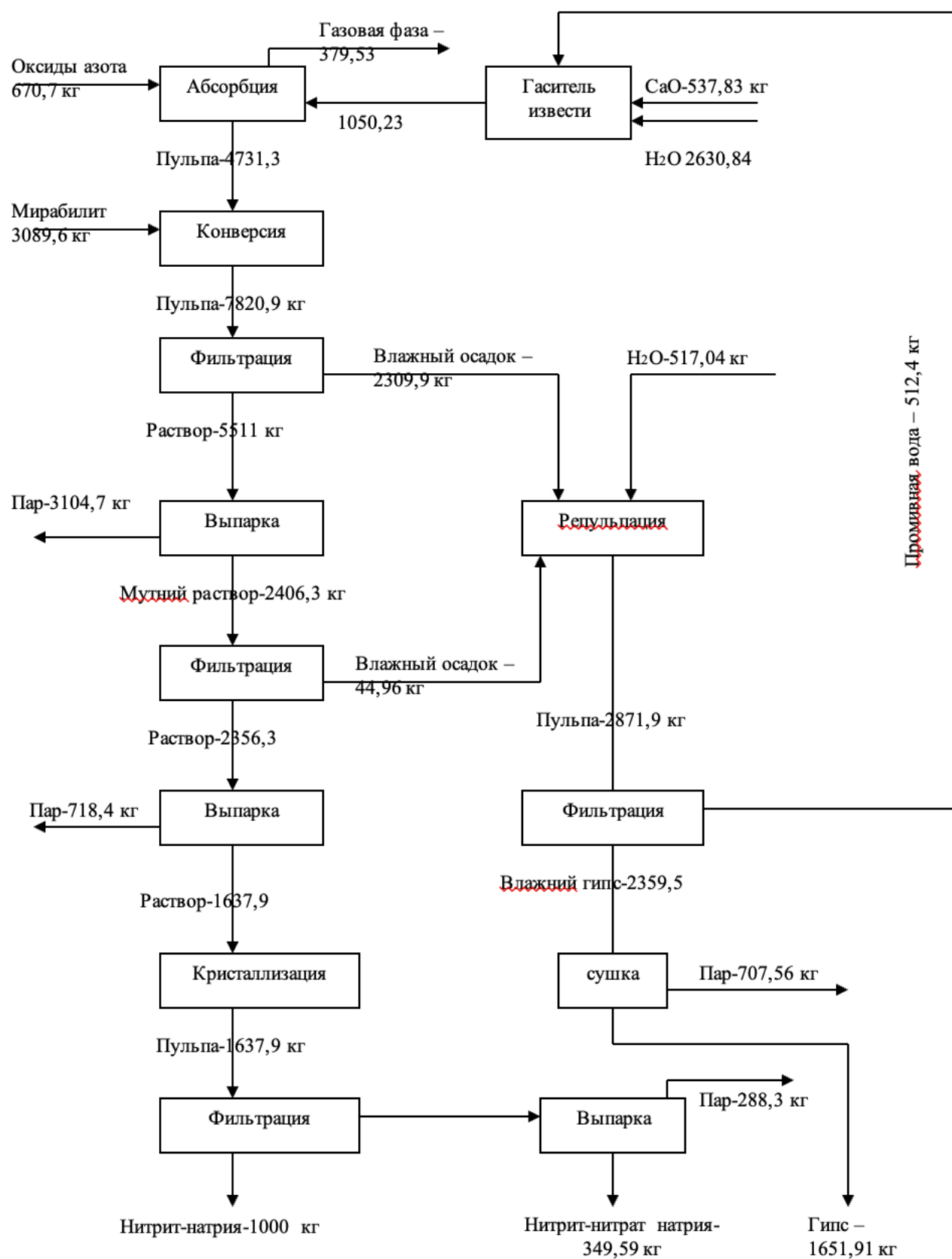


Рис. 2. Материальный баланс получения нитрита натрия из оксидов азота, извести и мирабилита.

Литература:

1. Атрошенко В.И., и др. Технология неорганических веществ. Киев. "Высш.шк" .- 1985.- с 327.
 2. Analytical control of the production of nitric industry. Control of production of sodium nitrate and sodium nitrate, M., GNTI chem. literatures, - 1968, - №9, - p 80.
 3. Прошенск А.В., Проценко П.И., Ерёмина Н.Н. Система Na^+ , Cs^+ // NO_2^- , NO_3^- . "Журнал Неорганический химии " Магистр- 1971 - Т16, - №7, - 2009-2011.
 4. Рузиева З.Т., Эркаев А.У., Мирзакулов Х.Ч., Кучаров Х. и др. Растворимость сульфата кальция в растворе нитрита и нитрата натрия // Фарғона политехника институти илмий техника журнали. - 2004. - № 3, - 64-67 С.
 5. Рузиева З.Т., Эркаев А.У., Мирзакулов Х.Ч., Кучаров Х. Нурмуродов Т. Растворимость в системах 2Na^+ , Ca^{2+} // 2NO_2^- , SO_4^{2-} , $-\text{H}_2\text{O}$, при 25°C // Узб. хим. журнал. 2005. - №1, - 10-15 С.
- Таким образом, на основании проведённых исследований предложена обобщенная