

## ДЕНИТРАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ УРОТРОПИН И ФОРМАЛЬДЕГИД

Ким П.П., Петровский А.М., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А., Чубенко М.Н.,  
Комаров В.А.

*ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева Дзержинский политехнический институт (филиал)», Дзержинск, Россия (606029, Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: [lab202@dfngtu.nnov.ru](mailto:lab202@dfngtu.nnov.ru)*

Термодинамический анализ взаимодействия оксида азота (III) и азотной кислоты с формальдегидом и уротропином показал возможность использования их для денитрации отработанной серной кислоты (ОСК). Исследованы промышленные отходы, содержащие формальдегид и уротропин для глубокой очистки ОСК. По полученным данным составлен материальный баланс азота и углерода при денитрации ОСК формальдегидом и уротропином. Определен состав газовой фазы. При денитрации уротропином газовая фаза состоит из оксидов азота (II), углерода (IV) и элементарного азота, а формальдегидом – из оксидов азота (II) и углерода (IV), а остаточное содержание соединений азота в денитрированной кислоте не превышает  $10^{-4}$  %.

Ключевые слова: отработанная серная кислота, оксиды азота, азотная кислота, денитрация, уротропин, формальдегид, термодинамический расчет.

## DENITRATION OF SPENT SULPHURIC ACID INDUSTRIAL WASTE CONTAINING UROTROPINE AND FORMALDEHYDE

Kim P.P., Petrovskii A.M., Pastukhova G.V., Peretrutov A.A., Chubenko M.N.,  
Komarov V.A.

*FHBO of higher professional education «the Nizhny Novgorod state technical University. R.E. Alexeyev Dzerzhinsky Polytechnic Institute (branch)», Dzerzhinsk, Russia (606029, Dzerzhinsk, Ul. Gaidar, 49), e-mail: [lab202@dfngtu.nnov.ru](mailto:lab202@dfngtu.nnov.ru)*

Thermodynamic analysis of interaction of nitric oxide (III) and nitric acid with formaldehyde and urotropine showed the possibility of using them for denitration of spent sulphuric acid (SSA). Studied industrial waste containing formaldehyde and urotropine for deep cleaning of the SSA. According to the data compiled the material balance of nitrogen and carbon in denitration SSA formaldehyde and urotropine. Determine the composition of the gas phase. When denitration the urotropine gas phase consists of nitrogen oxide (II), carbon (IV) and elemental nitrogen, formaldehyde – from oxides of nitrogen (II) and carbon (IV), and the residual content of nitrogen compounds in generirovanie acid was  $10^{-4}$  %.

Keywords: spent sulphuric acid, nitrogen oxides, nitric acid, denitration, urotropine, formaldehyde, thermodynamic calculation.

В производстве высокоэнергетических веществ, в процессах алкилирования, концентрирования азотной кислоты с помощью контактной серной кислоты абсолютный расход серной кислоты невелик. Большое количество ее выводят из цикла в виде отработанной серной кислоты (ОСК).

Одним из путей утилизации такой ОСК являются денитрация и концентрирование до 92–93 %  $H_2SO_4$  с целью повторного использования в основном производстве. Использование ОСК позволяет наряду с частичным обеспечением потребности народного хозяйства в серной кислоте и сокращением единовременных и текущих затрат на развитие сернокислотного производства решать актуальные социально-экономические задачи предотвращения вредных выбросов в окружающую среду.

Представляет интерес использование для денитрации ОСК промышленных отходов, содержащих в своем составе денитрирующие агенты, не дефиксирующие связанный азот. Одним из таких отходов является серноокислый раствор формальдегида и уротропина. На предприятиях отрасли имеются отходы серной кислоты, содержащие формальдегид (40 тыс. т) и уротропин (21 тыс. т).

### **Цель исследования**

Выполнить термодинамический расчет взаимодействия оксида азота (III) и азотной кислоты с формальдегидом и уротропином. Исследовать денитрацию ОСК с использованием указанных реагентов, определить состав газовой фазы в процессе денитрации и составить материальный баланс по азоту и углероду.

### **Методы исследования**

Исследования проводили следующим образом. Термостатированный реактор с мешалкой предварительно продували азотом, очищенным от кислорода пирогаллолом А. В реактор заливали 100 мл исследуемой кислоты, и через воронку вводили серноокислый раствор формальдегида или уротропина. Газообразные продукты реакции, выделяющиеся при введении денитрирующего агента, пропускали через поглотитель, предварительно продутый азотом, с 0,25 н раствором едкого натра для поглощения диоксида углерода и собирали в эвакуированную колбу с 5 %-ным нейтральным раствором пероксида водорода. Анализ растворов из поглотителя и эвакуированной колбы проводили известными методами [3, 5, 8, 9]. Достоверность полученных анализом данных подтверждена расчетом материальных балансов по азоту и углероду с учетом содержания газов в мертвом пространстве реактора, поглотителя и соединительных шлангов.

### **Результаты исследования**

Формальдегид и уротропин эффективно денитрируют ОСК [1–2].

Оксиды азота и азотная кислота могут восстанавливаться при взаимодействии с формальдегидом и уротропином с выделением элементного азота, оксидов азота (I) и (II), азотистой кислоты, а углерод формальдегида и уротропина может выделиться в виде оксидов углерода (II) и (IV).

В таблице 1 приведены результаты термодинамического расчета взаимодействия оксидов азота и азотной кислоты с формальдегидом и уротропином.

Как видно из таблицы 1, термодинамически разрешено образование всех предполагаемых продуктов, так как энергия Гиббса получилась отрицательной и достаточно большой по абсолютной величине. Судя по величине энергии Гиббса, предпочтительнее протекание реакций с образованием элементного азота и окисления углерода формальдегида и уротропина до оксидов углерода (II) и (IV).

Для разработки безотходного технологического процесса глубокой денитрации ОСК важно знать состав газовой фазы в процессе денитрации.

Для проверки результатов термодинамического расчета был исследован состав газовой фазы. По результатам исследований был рассчитан материальный баланс денитрации серноазотной смеси формальдегидом и уротропином и определен состав газовой фазы [4].

Исследование состава газовой фазы в процессе денитрации уротропином показало, что связанный азот восстанавливается до NO (46,2 %) и N<sub>2</sub> (23,4 %), хотя энергия Гиббса реакции восстановления до NO меньше (- 508 кДж/моль), чем до N<sub>2</sub> (- 846 кДж/моль). Углерод уротропина восстанавливается до CO<sub>2</sub> (30,4 %). Максимальная погрешность не превышала 6 %.

При денитрации формальдегидом газовая фаза состояла из NO (76 %) и CO<sub>2</sub> (24 %). Хотя энергия Гиббса образования NO (- 226 кДж/моль) меньше, чем энергия Гиббса образования N<sub>2</sub> (- 915 кДж/моль). Максимальная погрешность материального баланса составляла 4,7 %.

Таблица 1. Значение энергии Гиббса при взаимодействии оксида азота (III) (азотистой кислоты) и азотной кислоты с формальдегидом и уротропином

Температура, К	$-\Delta G_T^0$ кДж/моль N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (HNO <sub>2</sub> )						
	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	NO, CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , CO	N <sub>2</sub> O, CO	NO, CO	
формальдегид							
298	915 (450)	553 (271)	226 (100)	875 (451)	554 (270)	226 (106)	
403	983 (504)	637 (331)	308 (145)	1733 (879)	1163 (581)	514 (269)	
уротропин							
298	846 (416)	688 (337)	508 (247)	812 (399)	390 (323)	113 (237)	
403	794 (410)	415 (230)	131 (78)	771 (398)	375 (200)	105 (65)	
	$-\Delta G_T^0$ кДж/моль HNO <sub>3</sub>						
	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	NO, CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , CO	N <sub>2</sub> O, CO	NO, CO	HNO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
формальдегид							
298	653	471	308	654	473	309	202

403	802	629	442	1427	1307	817	298
уротропин							
298	595	503	398	567	437	370	188
403	628	403	242	609	367	202	225

Формалин (40 % водный раствор), как денитрирующий агент, был предложен раньше для очистки серной кислоты, получаемой мокрым катализом, в количестве 0,09–0,5 % от массы кислоты при содержании 0,06–0,5 %  $N_2O_3$  [7]. Температура обработки 383 К, продолжительность 2 часа. Остаточное содержание  $N_2O_3$  в кислоте составляло 0,0001 %. Недостатком метода является необходимость введения 1,7–2,6 кратного избытка восстановителя, загрязнение денитрированной кислоты посторонней примесью.

Процесс можно осуществить более эффективно, если обрабатывать кислоту стехиометрическим количеством формальдегида в виде 1–12 % раствора в серной кислоте для восстановления соединений азота до оксид азота (II) при температуре 373–403 К.

Обработка кислоты, содержащей 1,08 %  $N_2O_3$  и 0,38 %  $HNO_3$ , сернокислым раствором формальдегида показала, что очистка до практического отсутствия соединений азота достигается при 403 К за 40 минут, а при 443 К – за 20 минут. Содержание оксида азота (II) в продуктах денитрации превышает 70 %, расход восстановителя сокращается в 5 раз, исключается загрязнение денитрированной кислоты посторонними примесями.

Промышленный отход, содержащий 8,1 %  $CH_2O$  и 47 %  $H_2SO_4$ , денитрирует кислоту на 100 % при 373 К и времени 60 минут. Эффект повышения степени денитрации, по-видимому, объясняется тем, что в кислоту вводят продукты взаимодействия формальдегида и серной кислоты, концентрация которой велика по сравнению с соединениями азота. В условиях опыта возможна реакция Канницаро, протекающая с одновременным восстановлением одной молекулы формальдегида до метанола и окисления другой до муравьиной кислоты (реакция диспропорционирования). Разогретая серная кислота является катализатором данной реакции [10].

Уротропин при 333 К полностью денитрирует азотную кислоту за 60 минут, а оксид азота (III) на 98,7 % (остаточное содержание в денитрированной кислоте 0,0004 %), а за 120 минут и оксид азота (III) на 100 %. При повышении температуры до 403 К за 15 минут ОСК полностью очищается от азотной кислоты и на 99,7 % от оксида азота.

Взаимодействие соединений азота с уротропином, как и с сернокислым раствором формальдегида, протекает с большой скоростью, достигается глубокая степень денитрации и газовыми продуктами реакции являются  $NO$ ,  $N_2$  и  $CO_2$ . Установлено, что в продуктах

денитрации содержится около 50 % NO. При денитрации кислоты, содержащей 92 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,8 % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,36 % HNO<sub>3</sub> и температуре 403 К, стехиометрическая норма уротропина позволяет полностью очистить ОСК от оксида азота и азотной кислоты за 40 минут.

Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таким образом, применение сернокислых растворов формальдегида и уротропина дает возможность:

- утилизировать имеющийся на предприятиях отрасли промышленный отход, содержащий формальдегид и уротропин, газообразный продукт денитрации с получением азотной кислоты повышенной концентрации;
- сократить расход восстановителя, снизить продолжительность процесса и коррозионную активность серной кислоты за счет ингибирующего действия уротропина [6];
- исключить загрязнение кислоты посторонними примесями.

Таблица 2. Кинетика денитрации нитрозной серной кислоты, содержащей 70 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Температура, К	Время, мин	Остаточное содержание соединений азота в кислоте ( $\cdot 10^3$ %) при введении восстановителей			
		формальдегид		уротропин	
		N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>
333	0	30,0	46,0	31,0	67,0
	10	6,3	8,5	3,8	7,4
	30	4,5	0,8	2,4	3,0
	60	0,4	0	1,8	2,2
	90	0,1	0	1,3	1,5
	120	0	0	1,2	1,1
373	5	1,2	0,6	0,9	2,6
	30	0,1	0,2	0,1	0,3
	60	0,1	0	0	0
	90	0,1	0	0	0
	120	0	0	0	0
403	5	0,5	0,4	0,2	2,3
	15	0,1	0	0,1	0,7
	30	0,1	0	0,1	0
	60	0	0	0	0
	120	0	0	0	0

## Выводы

1. Выполнен термодинамический расчет взаимодействия соединений азота с формальдегидом и уротропином.
2. Изучена денитрация нитрозной серной кислоты сернокислотными растворами формальдегида и уротропина.
3. Установлена возможность денитрации нитрозной серной кислоты указанными агентами до практического отсутствия соединений азота в денитрированной кислоте.

### Список литературы

1. А.С. № 1244091 СССР МКИ С 01 В 17/90 Способ очистки серной кислоты от оксидов азота. Пастухова Г.В., Ким П.П., Перетрутов А.А. и др. Зарегистр. 15.03.86. Опубл. 15.07.86. БИ № 26.
2. А.С. № 1541188 СССР МКИ С 01 В 17/90 Способ очистки концентрированной серной кислоты. Пастухова Г.В., Ким П.П., Перетрутов А.А. и др. Зарегистр. 08.10.89.
3. Иванова И.Г. Сообщения о научно-исследовательской работе о новой технике // НИУИФ. 1958. С.10
4. Ким П.П., Пастухова Г.В., Перетрутов А.А. использование сернокислых отходов, содержащих уротропин и формальдегид, для регенерации отработанной серной кислоты // Журнал Прикладная химия. 2000. № 7. С. 1220–1223.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.2. М.: Химия, 1976. 480 с.
6. Миндюк А.К., Савицкая О.П., Гапоненко А.Н. Защита стали от сернокислотной коррозии с помощью уротропина и добавок с другими ингибиторами // Журнал Хим. пром-сть. 1980. № 2. С. 95–96.
7. Пат. № 23069 ГДР МКИ С 01 В 17/94. Verfahren zur ent-nitrosierung vom Oleum / Wolf F., Schen Jdo-dzen // On 24.04.62.
8. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Под ред. М.Е. Позина. Л.: Химия, 1980. 368 с.
9. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений / Под ред. И.Б. Мойжес. Л.: Химия, 1973. 216 с.
10. Уоркер Дж. Ф. Формальдегид. М.: ГХИ 1957. 608 с.

### Рецензенты:

Ксандров Н.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТНВ Дзержинского политехнического института НГТУ им. Р.Е. Алексева, г. Дзержинск.

Ульянов В.М., д.т.н., профессор, профессор кафедры МАХПП Дзержинского политехнического института НГТУ им. Р.Е. Алексева, г. Дзержинск.