



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (B)(11) 1201

(51)⁵ C 01B 17/82

НАЦИОНАЛЬНОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(24) 18.11.1993

(60) 09.06.1989, 4725816/26 (SU)

(45) 15.09.1994, бюл. № 3

(73) Воскресенский филиал Научно-исследовательского института по удобрениям и инсекто-фунгицидам им. проф. Самойлова Я.В.

(72) Лобова М.В., Епифанов В.С., Соловьев Ю.М., Северин Б.М., Дзуцев В.Т.

(53) 661.253.7 (088.8)

(56) Беанковский С.В., Райнов К.К., Смыслов Н.И. Производство серной кислоты башенным способом. М.-Л.: Госхимиздат, 1940, с. 146-149.

(54) СПОСОБ ПУСКА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НИТРОЗНЫМ МЕТОДОМ

(57) Изобретение относится к основной химической промышленности и может быть использовано при пуске установок для получения серной кислоты нитрозным способом, а также для получения нитрозилсерной кислоты. Целью изобре-

нения является сокращение продолжительности стадии наработки нитрозы и снижение выбросов вредных веществ с отходящими газами в пусковой период. Способ заключается в наработке нитрозы непосредственно на вводимом в эксплуатацию объекте с помощью смесей серной и азотной кислот и диоксида серы газовой фазы при автономном орошении всех аппаратов сернокислотной системы. При осуществлении способа аппараты денитрационной зоны орошают смесью, содержащей 50-60 мас. % H_2SO_4 и 5-20 мас. % HNO_3 , а последнюю башню продукционной зоны смесью, содержащей не более 50 мас. % H_2SO_4 при минимальном содержании азотной кислоты, определяемом по формуле $C_{HNO_3} = 25,5 - 0,5 C_{H_2SO_4}$, где C_{HNO_3} и $C_{H_2SO_4}$ - содержания азотной и серной кислот соответственно. Образующиеся газы состава, близкого к эквимолярному, поглощаются концентрированными растворами серной кислоты в перерабатывающей и в абсорбционных башнях.

(19) KZ (B)(11) 1201

Изобретение относится к производству серной кислоты и может быть использовано на предприятиях химической промышленности.

Целью изобретения является сокращение продолжительности стадии наработки нитрозы и снижение выбросов вредных веществ с отходящими газами в пусковой период.

Способ осуществляется следующим образом.

После завершения подготовки оборудования, проверки качества орошения всех башен крепкой серной кислотой и отработки передачи жидких фаз из цикла одного аппарата в цикл другого аппараты переводят на автономное орошение. Последнюю башню производственной зоны в этот период орошают автономно водой, вводимой в циркуляционный сборник и выводимой из цикла орошения через запорную арматуру по байпасной линии в канализацию или систему водоочистки. После этого в цикл аппаратов денитрационной зоны начинают вводить необходимое количество азотной кислоты или меланжа. После окончания дозирования азотной кислоты начинают, если требуется для достижения заданной концентрации, постепенное дозирование воды. При дозировании реагентов контролируют температуру жидких фаз. После достижения необходимого состава кислотных смесей в аппаратах денитрационной зоны (50-60 мас. % H_2SO_4 и 5-20 мас. % HNO_3 , остальное вода) продолжают рециркулировать жидкие фазы в каждой башне

Одновременно при рециркуляции минимального количества воды в последней башне производственной зоны начинают вводить в цикл этой башни необходимое количество азотной кислоты или меланжа, а затем - концентрированной серной кислоты, также контролируя температуру жидкой фазы. Можно ограничиться вводом минимального количества серной кислоты или же совсем не вводить ее, т.е. приготовить любой первоначальный состав смеси, в которой минимально необходимо содержание азотной кислоты определяют по формуле

$$C_{HNO_3} = 25,5 - 0,5 C_{H_2SO_4},$$

где C_{HNO_3} и $C_{H_2SO_4}$ - содержания азотной и серной кислот соответственно, причем

$$0 \leq C_{H_2SO_4} < 50.$$

Рециркуляцию жидкой фазы продолжают.

По завершении приготовления смесей серной и азотной кислот начинают подачу в систему 302-содержащего газа в количестве до 50 % от номинальной газовой нагрузки.

Одновременно контролируют состав и температуру смесей серной и азотной кислот по аппаратам, а также прирост нитрозы в перерабатывающей башне и аппаратах абсорбционной зоны. Также контролируют концентрацию диоксида серы на входе в систему и состав газа после каждого аппарата производственной зоны и на выходе из системы.

После завершения разложения основной массы азотной кислоты в аппаратах денитрационной зоны и достижения необходимой

нитрозы в перерабатывающей башне и первом абсорбере систему переводят на рабочую схему кислотооборота. Не прекращая ввода азотной кислоты в последнюю башню производственной зоны, в нее вводят воду и выводят слабые растворы серной кислоты, содержащие азотную кислоту, в башни производственной зоны. При этом постепенно доводят газовую нагрузку до номинальной величины.

Пример 1. В производственный сборник башни-денитратора вводят 38 т купоросного масла (94%-ной H_2SO_4), переводят денитратор на автономное орошение и постепенно вводят 21,7 т 47%-ной HNO_3 . Получают 63,3 т смеси серной и азотной кислот следующего состава, мас. %: H_2SO_4 56,4; HNO_3 16,1; остальное вода.

В циркуляционный сборник башни-концентратора вводят 37,5 т 94%-ной H_2SO_4 , осуществляют автономное орошение и вводят 20,5 т 47%-ной HNO_3 , после чего дополнительно вводят 2,5 т воды. Получают 60,5 т смеси кислот состава, мас. %: H_2SO_4 58,3; HNO_3 15,9; остальное вода.

В циркуляционном сборнике последней башни производственной зоны доводят количество воды до 27,3 т и осуществляют автономное орошение аппарата, после чего постепенно вводят в циркуляционный сборник 16,3 т 47%-ной HNO_3 , а затем 16,2 т 94%-ной H_2SO_4 . Получают 59,8 т смеси серной и азотной кислот состава, мас. %: H_2SO_4 25,4; HNO_3 12,8; остальное вода.

В циркуляционных сборниках перерабатывающей и трех абсорбционных башен доводят количество 94%-ной H_2SO_4 соответственно до 228 и 114 т и осуществляют автономное орошение этих башен.

После завершения приготовления кислот в систему подают 10 тыс. $m^3/ч$ (измеренного при нормальных условиях) обжигового газа от печей сжигания колчедана, содержащего 11 об.% диоксида серы (примерно 24 % от номинальной газовой нагрузки). Газовый поток на вход в денитратор и концентратор делят на две равные части. На вход в перерабатывающую башню и далее поступает объединенный газовый поток. Газ через установку пропускают в течение 8 ч.

По истечении этого времени в циркуляционном сборнике денитратора наработано 64,4 т 77,5%-ной серной кислоты. Остаточное содержание HNO_3 - 0,1 мас. %.

По истечении 4 ч в циркуляционный сборник последней башни производственной зоны постепенно вводят дополнительно 6,5 т 47%-ной азотной кислоты. По истечении 8 ч в сборнике этой башни содержится 68,6 т. кислотной смеси состава, мас. %: H_2SO_4 35,0; HNO_3 7,5.

В сборнике перерабатывающей башни за 8 ч образуется 238,4 т нитрозы, содержащей 4,4 мас. % N_2O_3 или 7,2 мас. % в пересчете на HNO_3 . В сборнике первого абсорбера образуется 118 т нитрозы, содержащей 3,4 мас. % N_2O_3 или 5,7 мас. % в пересчете на HNO_3 . В сборнике второго

абсорбера образуется 114,4 т нитрозы, содержащей 0,35 мас. % N_2O_3 или 0,6 мас. % в пересчете на HNO_3 . Содержание N_2O_3 в кислоте третьего абсорбера не превышает 0,1 мас. %:

Всего за пусковой период через установку пропускают 80 тыс. m^3 11%-ного диоксида серы. Состав газа на входе в перерабатывающую башню (средние значения), об.% : SO_2 2,5; NO_x 8,5. Состав газа на входе в первый абсорбер (средние значения), об. %: SO_2 0,05; NO_x 3,6.

Всего за пусковой период из установки выходит около 71 тыс. m^3 газа, содержащего до 0,05 об.% SO_2 и от 0,05 до 0,17 об.% NO_x , что соответствует потерям HNO_3 с отходящими газами около 5,2 кг/т моногидрата H_2SO_4 .

Использование в денитраторе и концентраторе пусковых кислотных смесей с содержанием серной кислоты менее 50 мас. % нецелесообразно ввиду резкого снижения коррозионной устойчивости металлических материалов, используемых в кислотных циклах этих башен. Так, коррозионные испытания показали, что в смесях, содержащих 5-20 мас. % HNO_3 и 45-46 мас. % H_2SO_4 при 30-40 °C скорость коррозии углеродистой стали превышает 10 мм/г, а при содержании серной кислоты на уровне 50-60 мас. % скорость коррозии находится в пределах 0,28-0,65 мм/г.

Повышение содержания серной кислоты более 60 мас. % нецелесообразно ввиду снижения скорости взаимодействия диоксида серы с азотной кислотой, что приводит к значительному повышению концентрации диоксида серы в выходящем газе и снижению в 2,0-2,5 раза концентрации образующихся оксидов азота.

Уменьшение начального содержания азотной кислоты в смесях, предназначенных для орошения денитратора и концентратора, ниже 5 мас. % нецелесообразно как с точки зрения коррозионной устойчивости сталей вследствие образования недостаточно прочных пассивных пленок, так и с точки зрения снижения скорости взаимодействия диоксида серы с азотной кислотой. Последнее обуславливает уменьшение степени окисления диоксида серы и значительное снижение концентрации образующихся оксидов азота.

Повышение содержания азотной кислоты более 20 мас. % нецелесообразно, т.к. эффективность взаимодействия между азотной кислотой и диоксидом серы в этом случае также ухудшается.

Если смесь, поступающая на орошение последней башни продукционной зоны, содержит более 50 мас. % H_2SO_4 , полное окисление диоксида серы невозможно.

Содержание азотной кислоты в этой смеси ниже определяемого по формуле $C_{HNO_3} = 25,5-0,5 C_{H_2SO_4}$ нецелесообразно, т. к. недостаток окислителя может привести к появлению проскока диоксида серы через систему.

Содержание азотной кислоты больше определяемого по указанной формуле нецелесообразно, т. к. уже не влияет на полноту окисления диоксида серы.

Пример 2. В продукционном сборнике башни-денитратора готовят 70 т пусковой смеси состава, мас. %: HNO_3 5,0; H_2SO_4 60,0. Для приготовления смеси используют 5,8 т 60%-ной азотной кислоты, 44,9 т 93,5%-ной серной кислоты и 19,2 г воды.

Одновременно в циркуляционном сборнике башни-концентратора готовят 60 т смеси, содержащей, мас. %: HNO_3 20; H_2SO_4 50, используя 20 т 60%-ной азотной кислоты, 32,1 т 93,5%-ной серной кислоты и 7,9 т воды.

В циркуляционном сборнике последней башни продукционной зоны готовят 45 т 25,5%-ной азотной кислоты, смешивая 19,1 т 60%-ной азотной кислоты и 40,9 т воды.

В циркуляционные сборники перерабатывающей башни и абсорберов вводят соответственно 200 т и по 120 т 93,5%-ной серной кислоты.

После этого через установку в течение 9 ч пропускают газ, содержащий 10 % SO_2 . Расход газа на денитратор - 3,5 тыс. $m^3/ч$. на концентратор - 6,5 тыс. $m^3/ч$.

Все операции осуществляют аналогично примеру 1.

Не прекращая подачи диоксида серы, в сборник денитратора через 4 ч дополнительно вводят 3,7 т 60%-ной азотной кислоты.

По истечении 9 ч в сборнике денитратора наработано 71,8 т 76,5%-ной серной кислоты со следами оксидов азота (0,02 мас. % в пересчете на HNO_3). В циркуляционном сборнике концентратора - 63,2 т 76,7%-ной серной кислоты с общим содержанием HNO_3 около 0,2 мас. %. В циркуляционном сборнике последней башни продукционной зоны при этом находится 47,3 т кислотной смеси, содержащей 18,6 мас. % H_2SO_4 и 12,3 мас. % HNO_3 . В перерабатывающей башне образуется 207,2 т нитрозы, содержащей 3,5 мас. % N_2O_3 . В сборнике первого абсорбера образуется 124,4 т нитрозы (3,7 мас. % N_2O_3), второго абсорбера - 120,5 т малонитрозной серной кислоты (0,4 мас. % N_2O_3). Всего за пусковой период из установки выходит около 62 тыс. m^3 газа, содержащего в среднем 0,06 об.% NO_x и 0,01 об.% SO_2 .

По сравнению с известным предлагаемый способ позволяет сократить время вывода системы на рабочий режим с 4,5 сут (108 ч) до 9 ч, т. е. в 12 раз, и уменьшить потери вредных веществ в атмосферу с отходящими газами: диоксида серы - в среднем в 26 раз, а оксидов азота - в среднем в 5 раз.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ пуска установки для получения серной кислоты нитрозным методом, включающий наработку нитрозы взаимодействием SO_2 -содержащего газа со смесью серной и азотной кислот в аппаратах денитрационной и продукционной зон и последующую абсорбцию выделившихся в указанных зонах оксидов азота серной кислотой при автономном орошении каждого аппарата, *отличающийся* тем, что, с целью

сокращения продолжительности стадии наработки нитрозы и снижения выбросов вредных веществ с отходящими газами в пусковой период, орошение аппаратов денитрационной зоны ведут смесью, содержащей 50-60 мас. % H_2SO_4 и 5-20 мас. % HNO_3 , остальное - вода, а для орошения последней башни продукционной зоны используют смесь, в которой содержание серной кисло-

ты составляет не более 50 мас. %, а минимальное содержание азотной кислоты определяют по формуле

$$C_{HNO_3} = 25,5 - 0,5 C_{H_2SO_4},$$

где C_{HNO_3} - содержание азотной кислоты, мас. %;

$C_{H_2SO_4}$ - содержание серной кислоты, мас. %.