

РОЗРОБКА ПРИНЦИПІВ БЕЗСТІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТУ КРОХМАЛЮ

С.Д. Тищенко, В.К. Лукашов

Шосткинський інститут Сумського державного університету
sergey-tishenko@ukr.net

Виробництво вибухових речовин (ВР) має вплив на погіршення екологічної ситуації, а особливо в різноманітних промислових районах. Вони виготовляються у відносно великих масштабах, а їх виробництво характеризується значною складністю переробки та утилізації відходів, особливо сумішей кислот (відпрацьованого нітрувального середовища) які утворюються в результаті реакції їх одержання – нітрування [1]. Особливо актуальною ця проблема є для виробництв таких широко застосовуваних вторинних ВР як тротил, гексоген та октоген, які через особливості технології їх одержання та недостатньо ефективне очищення стічних вод, які утворюються в результаті їх виробництва, є значними забруднювачами водних та ґрунтових ресурсів [2].

Вказані проблеми є актуальними і для «традиційної» технології одержання нітрату крохмалю – потужної бризантної вибухової речовини, що є гарним заміником тротилу та має широку сировинну базу в нашій країні. Згідно такої технології [3,4] нітрат крохмалю одержують шляхом нітрування крохмалю у нітрувальній суміші, яка складається із сульфатної та нітратної кислот із певним вмістом води. Далі нітрат крохмалю, що утворюється, відділяють від нітрувальної суміші шляхом осадження у великий об'єм води або мінеральної кислоти (сульфатної або фосфатної) та стабілізують зазвичай аналогічно до нітратів целюлози: кип'ятінням у слабокислому середовищі (кисла варка), кип'ятінням у слаболужному середовищі (лужна варка) з наступною нейтральною промивкою водою. Проте така технологія має значні недоліки, що полягають у необхідності тривалої та енергоємної стабілізації нітрату крохмалю, яка разом з операцією концентрування відпрацьованої кислотної суміші вказаного складу є джерелами шкідливих стоків та викидів. Ці проблеми можуть бути в значній мірі вирішені за використання в якості нітрувального середовища однієї нітратної кислоти.

Метою цієї роботи є розробка принципів технології виробництва нітрату крохмалю, в якій відсутні кислі стоки, що скидаються в навколишнє середовище.

В основу такої технології закладено:

- проведення процесу нітрування крохмалю концентрованою нітратною кислотою (її водними розчинами);
- осадження нітрату крохмалю з одержаного розчину у водному розчині нітратної кислоти меншої концентрації;
- стабілізація осадженого нітрату крохмалю шляхом промивання його водою, яка потім використовується для приготування розчину, що осаджує, шляхом додавання у неї концентрованої нітратної кислоти.

Згідно принципової схеми такого виробництва нітрату крохмалю (рис. 1) у процесі нітрування крохмаль змішують з нітратною кислотою, концентрація якої не менша 90%, протягом заданого проміжку часу, в результаті чого утворюється розчин нітрату крохмалю в нітратній кислоті. Нітрат крохмалю з одержаного розчину осаджують у водному розчині нітратної кислоти, концентрація якої (40-55%) забезпечує припинення процесу нітрування та виділення нітрату крохмалю з розчину. Після відділення нітрату крохмалю від відпрацьованого розчину, що

осаджує, останній повинен мати концентрацію $\approx 50\%$, що дозволяє проводити ефективну регенерацію нітратної кислоти.

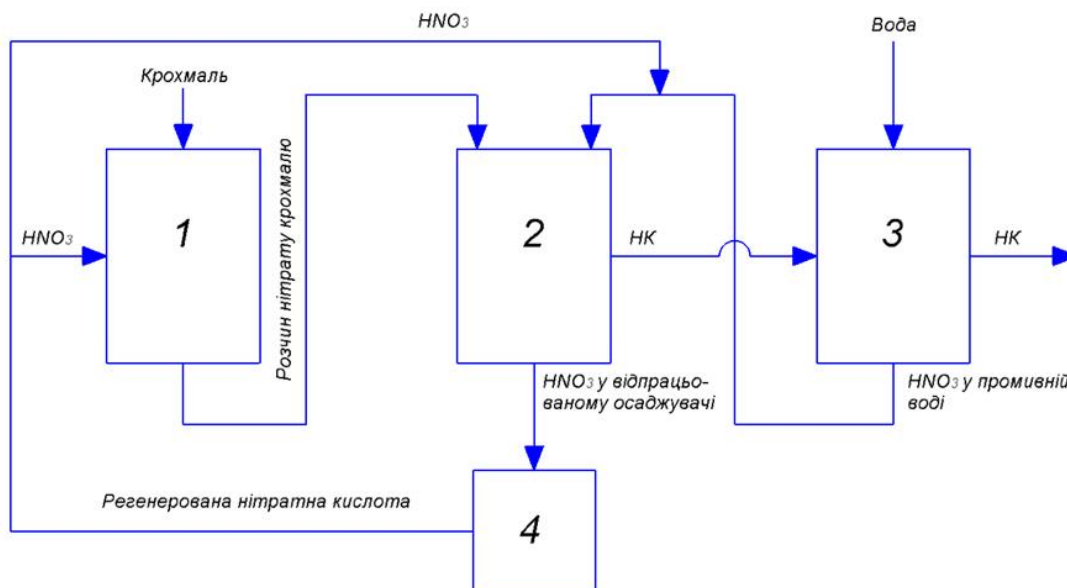


Рисунок 1 – Принципова схема безстічної технології виробництва нітрату крохмалю: 1 – нітрування крохмалю; 2 – осадження нітрату крохмалю; 3 – промивання нітрату крохмалю; 4 – регенерація нітратної кислоти.

Одержаний нітрат крохмалю промивають водою для видалення з нього залишкової кислоти. Цю воду після відділення нітрату крохмалю використовують для приготування розчину, що осаджує, додаючи в неї 98%-ову нітратну кислоту, до концентрації кислоти 40-55% в розчині, що осаджує.

Застосування для регенерації нітратної кислоти у відпрацьованому розчині, що осаджує, технологічного процесу в якому в якості водовіднімального засобу слугує нітрат магнію [5], дозволяє організувати замкнений обіг кислот без кислотних стоків.

Теоретичний аналіз запропонованого технологічного процесу проведемо на підставі рівнянь реакції нітрування (естерифікації) та матеріального балансу нітратної кислоти. Відповідно ступінь заміщення нітрату крохмалю, виходячи з виразу масової частки нітрогену в ньому, дорівнює:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N} = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N},$$

де N – масова частка нітрогену, %.

Рівняння реакції нітрування крохмалю, записане для однієї елементарної ланки його макромолекули має вигляд [6]:



де n – число нітратних груп, що замінили гідроксильні групи; x – ступінь полімеризації крохмалю.

З рівняння реакції випливає, що теоретична витрата моногідрату нітратної кислоти на нітрування 1 г крохмалю дорівнює:

$$m_{HNO_3} = \frac{n \cdot 63}{162} = 0,389 \cdot N, \text{ г/г крохмалю,}$$

де 63 – молярна маса HNO_3 , г/моль; 162 – молярна маса крохмалю, г/моль.

Відповідно додаткова маса води, що утворюється в наслідок нітрування 1 г крохмалю становить:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n \cdot 18}{162} = 0,11 \cdot N, \text{ г/г крохмалю,}$$

де 18 – молярна маса води, г/моль.

Прийнявши модуль нітрування (масове співвідношення кислоти, що нітрує, та крохмалю) рівним P , одержимо, що на 1 г крохмалю витрачається P г кислоти, що нітрує. Тоді кількість моногідрату у початковій кислоті, що нітрує, дорівнює:

$$m_{\text{кі}} = \frac{a \cdot P}{100}, \text{ г/г крохмалю,}$$

де a – початкова концентрація кислоти, що нітрує, %;
та води:

$$m_{\text{ві}} = P \cdot \left(1 - \frac{a}{100}\right), \text{ г/г крохмалю.}$$

У розчині нітрату крохмалю одержуваному після нітрування 1 г крохмалю міститься:

– моногідрату HNO_3 :

$$m_{\text{рк}} = m_{\text{кі}} - m_{\text{HNO}_3}, \text{ г/г крохмалю;}$$

– води:

$$m_{\text{рв}} = m_{\text{ві}} + m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г/г крохмалю.}$$

Кількість розчину, що осаджує, до осадження нітрату крохмалю:

$$m_{\text{ос}} = m_{\text{в}} + m_{\text{дод}},$$

де $m_{\text{в}}$ – кількість води, що подається на промивання нітрату крохмалю, г/г крохмалю; $m_{\text{дод}}$ – кількість моногідрату HNO_3 , яка додається у розчин, що осаджує, г/г крохмалю.

Концентрація нітратної кислоти у розчині, що осаджує, до осадження нітрату крохмалю:

$$C_{\text{ос}} = \frac{m_{\text{дод}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{дод}}} \cdot 100, \% \quad (1)$$

Кількість відпрацьованого розчину, що осаджує:

$$m_{\text{від}} = m_{\text{в}} + m_{\text{рв}} + m_{\text{рк}} + m_{\text{дод}}, \text{ г/г крохмалю}$$

Концентрація нітратної кислоти у відпрацьованому розчині, що осаджує:

$$C_{\text{від}} = \frac{m_{\text{рк}} + m_{\text{дод}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{рв}} + m_{\text{рк}} + m_{\text{дод}}} \cdot 100, \% \quad (2)$$

Задаючи значення $C_{\text{ос}}$ та $C_{\text{від}}$ за відомого вмісту нітрогену N в нітраті крохмалю, який визначається процесом нітрування крохмалю, в результаті розв'язання системи рівнянь (1) та (2) можна розрахувати необхідну кількість води, яка подається на промивання нітрату крохмалю $m_{\text{в}}$ та моногідрату нітратної кислоти $m_{\text{дод}}$, що додається в розчин, що осаджує.

Список літературних джерел

- 1 Kuchurov I. V., Zharkov M. N., Fershtat L. L., Makhova N. N., Zlotin S. G. Prospective Symbiosis of Green Chemistry and Energetic Materials. *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10, № 20. P. 3914–3946. DOI: 10.1002/cssc.201701053
- 2 Chatterjee, S., Deb, U., Datta, S., Walther, C., Gupta, D.K., 2017. Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: emphasizing bioremediation. *Chemosphere*. 2017. Vol. 184. P. 438-451. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.06.008
- 3 Liu J. Nitrate Esters Chemistry and Technology. Beijing: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. 684 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>
- 4 Caesar G. V. Starch Nitrate. *Advances in Carbohydrate Chemistry*. 1958. Vol. 13. P. 331–345. [https://doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60360-4](https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60360-4)
- 5 Sloan J. G. The extractive distillation process for nitric acid concentration using magnesium nitrate. *Advances in Chemistry*. 1976. Vol. 15. P. 128–142. doi: 10.1021/ba-1976-0155.ch009
- 6 Гиндич В. И., Забелин Л. В., Марченко Г. Н. Производство нитратов целлюлозы. Москва: ЦНИИИТИ, 1984. 332 с.