ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 60, № 9/2 ФИЗИКА 2017

УДК 661.487:621.365.3

Р.С. ЗЮСЬКИН, Л.Ф. ЗАРИПОВА, В.П. ПИЩУЛИН

РЕКТИФИКАЦИЯ СЫРЦА ФТОРОВОДОРОДА

Рассмотрены вопросы интенсификации работы ректификационной колонны в производстве фтороводорода. В промышленных условиях проведены исследования процесса нагрева раствора фтороводорода в трубчатом электродном нагревателе и получены его эксплуатационные характеристики. Проведен анализ влияния состава исходного раствора фтороводорода и состава дистиллята на оптимальное флегмовое число.

Ключевые слова: *ректификационная очистка фтороводорода, прямой электронагрев, трубчатый электродный нагреватель, оптимальное флегмовое число.*

В промышленности фтороводород (HF) получают путем сернокислотного разложения плавикового шпата. Полученный реакционный газ подвергается очистке, конденсации фтороводорода с получением сырца, его ректификационной очистке. С целью получения безводного фтороводорода высокой чистоты применяют схему обратной двойной ректификации, по которой на первой стадии производится очистка сырца от высококипящих компонентов: серной кислоты и воды, отделяющихся в виде кубовой жидкости, – а на второй – очистка от низкокипящих компонентов: диоксида серы (SO_2) и тетрафторида кремния [1, 2].

По технологическим требованиям на стадии ректификационной очистки необходим нагрев раствора фтороводорода. Одним из главных мероприятий по совершенствованию технологического процесса является интенсификация нагрева. При снижении времени нагрева снижаются тепловые потери и, следовательно, повышается КПД. В связи с этим важное значение приобретает развитие и совершенствование технологий и установок с прямым электрическим нагревом. Прямой электронагрев обладает в 5–10 раз большей скоростью нагрева и в 2–3 раза большей удельной мощностью, чем во всех других случаях при передаче тепла через поверхность [3,4].

Для улучшения работы второй «отпарочной» ректификационной колонны разработана и испытана конструкция трубчатого электродного нагревателя для подогрева до температуры, близкой к температуре кипения фтороводорода раствора концентрацией 98.4–99.3 мас. %, поступающего во вторую ректификационную колонну. Нагреватель (рис. 1) состоит из чередующихся по оси цилиндрических электродов *1* из монель-металла НМЖМц 28-2.5-1.5 длиной 80 мм и трубчатых изоляторов *2* с внутренним диаметром 50 мм из полиэтилена, собранных с помощью фланцевых соединений. Расстояние между электродами составляет 80 мм. Для снижения тока утечки через тех-

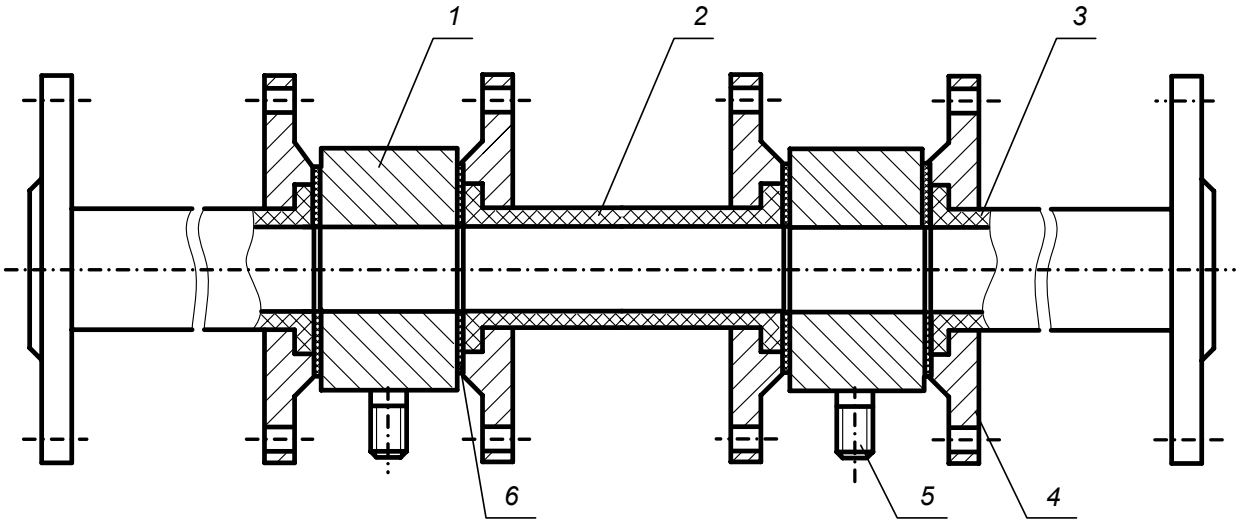


Рис. 1. Трубчатый электродный нагреватель: *1* – электрод; *2* – изолятор; *3* – диэлектрическая труба; *4* – фланец; *5* – токоподвод; *6* – прокладка из фторопласта

нологические трубопроводы до допускаемого значения на обоих концах нагревателя были установлены защитные диэлектрические трубы *3* из полиэтилена длиной 450 мм. Схема опытно-промышленной установки трубчатого электродного нагревателя приведена на рис. 2.

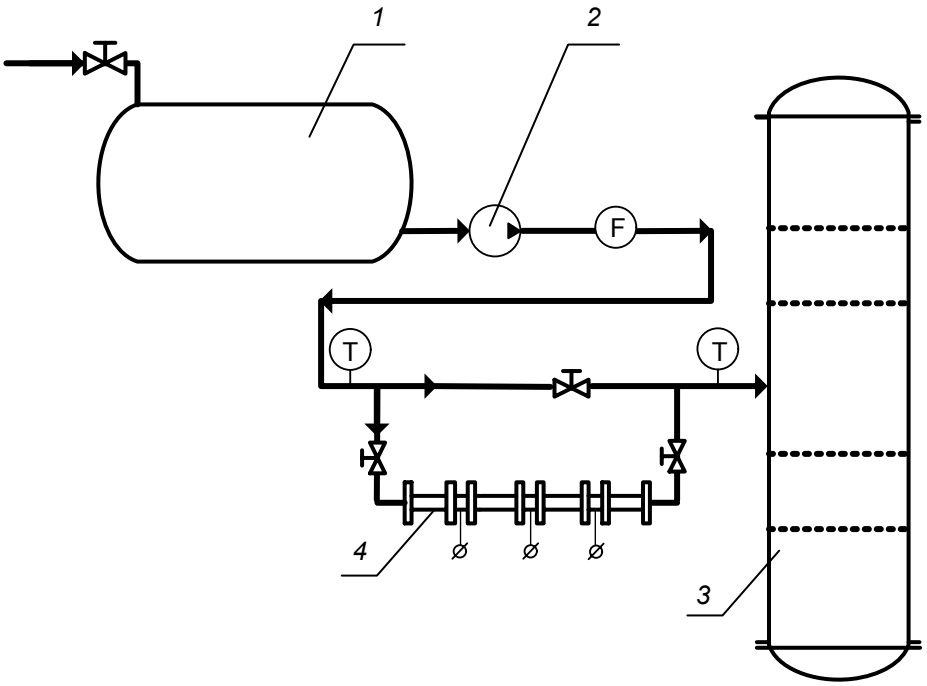


Рис. 2. Схема опытно-промышленной установки: *1* – емкость; *2* – насос; *3* – ректификационная «отпарочная» колонна; *4* – электродный нагреватель

Исходный раствор (99.3 мас. % HF и 0.6 мас. % SO_2) из емкости *1* насосом *2* подается в трубчатый электродный нагреватель *4*. Температура раствора фтороводорода на входе и выходе из нагревателя контролируется с помощью термометров сопротивления. Проведены исследования процесса нагрева раствора фтороводорода в промышленных условиях, получены эксплуатационные характеристики трубчатого электродного нагревателя (таблица).

Эксплуатационные характеристики электродного нагревателя при различном напряжении питания

Объемный расход $V \cdot 10^3$, л/с	Величина тока $I_ф$, А	Электрическая мощность N, кВт	Температура раствора		КПД η, %
			начальная $t_н$, °С	конечная $t_к$, °С	
Напряжение питания 220 В					
380	14.8	3.19	3.5	6.8	96.9
186				10.3	99.6
161				11.3	98.9
152				11.8	99.8
148	14.0	3.08	3.5	11.8	99.9
143				12.0	99.2
136	13.5	2.97	3.5	12.2	99.9
132				12.5	99.9
124	13.0	2.86	3.5	12.7	99.9
120				13.0	99.6
100	12.5	2.75	4.0	14.8	98.6
94				15.6	99.9
88				16.0	96.8
108	11.0	2.42	1.0	10.0	99.9
97				11.0	99.9

Окончание таблицы

Объемный расход $V\cdot10^3$, л/с	Величина тока $I_ф$, А	Электрическая мощность N, кВт	Температура раствора		КПД η, %
			начальная $t_н$, °С	конечная $t_к$, °С	
Напряжение питания 380 В					
360	27.5	10.1	3.5	10.0	98.3
240	27.0	9.9	3.5	13.0	98.9
180	24.3	9.6	1.0	13.5	98.6
150	21.5	8.2	–3.0	17.0	98.1

При напряжении питания 380 В электрическая мощность нагревателя составила 8.2 кВт, обеспечивая нагревание раствора от –3 до +17 °С при объемной производительности 0.15 л/с и коэффициенте полезного использования электрической энергии ~ 98.1 %. Подогрев раствора фтороводорода в электродном нагревателе позволяет повысить температуру исходной смеси до температуры кипения, увеличить число ступеней массообмена в нижней части «отпарочной» ректификационной колонны, повысить качество очистки фтороводорода от диоксида серы и снизить его содержание в кубовой жидкости до значения ≤ 0.01 мас. %. Опытно-промышленные испытания показали надежность работы электродного нагревателя, высокую коррозионную устойчивость электродов из монель-металла.

Кроме того, энергозатраты и качество фтороводорода существенно зависят от состава исходного раствора, поступающего в «отпарочную» колонну, а также от состава флегмы, отходящих газов, флегмового числа. Рабочее флегмовое число определяется по формуле

$$R = \beta R_{\min} \ . \qquad (1)$$

Определение оптимального флегмового числа ($R_{опт}$) проводится по методу А.Н. Плановского [5], согласно которому оптимальному флегмовому числу соответствует минимальный объем ректификационной колонны. Объем колонны определяется по формуле

$$V = HS = h_y n_y \frac{G_p (R+1)}{\upsilon \rho}, \qquad (2)$$

где β – коэффициент избытка флегмы, β = 1.05 – 2.5; $R_{\min}$ – минимальное флегмовое число; V – объем колонны; H – высота колонны; S – площадь поперечного сечения колонны; h_y – высота единицы переноса; n_y – число единиц переноса в колонне, $n_y = \int_{y_W}^{y_p} \frac{dy}{y^* - y}$; G_p – массовый расход дистиллята; υ – рабочая скорость газа в колонне; ρ – плотность паровой фазы.

Из формулы (2) следует, что флегмовое число в основном будет влиять на произведение $n_y(R+1)$, причем при $R = R_{\min}$: $n_y = \infty$ и $V = \infty$, при $R = \infty$: $(R+1) = \infty$ и $V = \infty$. Следовательно, в интервале $R_{\min} < R < \infty$ существует минимальный объем колонны, при котором флегмовое число равно оптимальному $R = R_{опт}$. Для определения оптимального флегмового числа анализируют графическую зависимость $n_y(R+1) = f(R)$, по минимуму которой и определяется оптимальное флегмовое число. В качестве численного метода расчета числа единиц переноса n_y был выбран приближенный метод Симпсона. Разработана методика и программа определения оптимального флегмового числа. Допуская, что основной низкокипящей примесью является диоксид серы (SO_2), построена по расчетным данным и описана полиномом с использованием программы Mathcad равновесная кривая в системе HF – SO_2 (моль. доли):

$$y = 3.310x - 7.336x^2 + 14.042x^3 - 20.409x^4 + 19.818x^5 - 11.090x^6 + 2.664x^7.$$

Проведен анализ влияния состава исходного раствора и состава дистиллята в пределах эксплуатационных промышленных данных на оптимальное флегмовое число. Установлено, что оптимальное флегмовое число в интервале содержания SO_2 в исходной смеси x_f = 0.4–0.9 мас. % (при концентрации SO_2 в дистилляте x_p = 50 мас. % и в кубовой жидкости x_W = 0.01 мас. %) с возрастанием концентрации SO_2 уменьшается по экспоненциальному закону: $R_{опт} = \exp(6.156–2.578x_f)$. При этом $R_{опт}$ изменяется в пределах от 49 до 154. С возрастанием содержания SO_2 в дистилляте x_p =

= 30–70 мас. % (x_f = 0.6 мас. %, x_W = 0.01 мас. %) оптимальное флегмовое число увеличивается линейно: $R_{опт} = 2.736x_p - 33.729$ в тех же пределах.

Разработанная методика определения оптимального флегмового числа позволяет выбрать рабочее флегмовое число, рассчитать затраты энергии и оптимизировать процесс при различном составе исходного раствора, варьируя составом дистиллята и флегмовым числом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
2. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов: учеб. пособие. – М.: МХТИ, 1990. – 162 с.
3. Мамонтов В.В. Интенсификация процессов нагревания и выпаривания электропроводных растворов под воздействием прямого электронагрева: дис. … канд. техн. наук. – Томск: ТПУ, 2004. – 150 с.
4. Кладиев С.Н., Дементьев Ю.Н., Зарипова Л.Ф., Пищулин В.П. // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 32–35.
5. Борисов Г.С., Брыков В.П., Дытнерский Ю.И. и др. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию: учеб. пособие для вузов / под ред. Ю.И. Дытнерского. – 5-е изд., стер. – М.: Альянс, 2010. – 493 с.

Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Северск, Россия

Поступила в редакцию 26.04.17.

Зюськин Роман Сергеевич, студент, e-mail: splean4@gmail.com;
Зарипова Людмила Федоровна, к.т.н., доцент каф. машин и аппаратов химическихи атомных производств, e-mail: mila_zf@sibmail.com;
Пищулин Владимир Петрович, к.т.н., профессор каф. машин и аппаратов химических и атомных производств, e-mail: pischulin@ssti.ru.

UDC 661.487:621.365.3

R.S. ZYUSKIN, L.F. ZARIPOVA, V.P. PISHCHULIN

RECTIFICATION OF RAW HYDROGEN FLUORIDE

Questions of intensification of work of the distillation column in the production of hydrogen fluoride are considered. In industrial conditions the process heating of a solution of hydrogen fluoride in the tubular electrode heater is studied and its operating characteristics are obtained. The influence of the composition of the initial solution of hydrogen fluoride and the composition of the distillate on the optimal reflux ratio was analysed.

***Keywords**: hydrogen fluoride rectification, direct electric heating, tubular electrode heater, the optimal reflux ratio.*

Zyuskin Roman Sergeyevich, Student Seversk Technological Institute NRNU «MEPhI», e-mail: splean4@gmail.com;
Zaripova Lyudmila Fedorovna, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Machines and Apparatuses Seversk Technological Institute NRNU «MEPhI», e-mail: mila_zf@sibmail.com;
Pishchulin Vladimir Petrovich, Candidate of Technical Sciences, Professor of Department of Machines and Apparatuses Seversk Technological Institute NRNU «MEPhI», e-mail: pischulin@ssti.ru.