УДК 661.48+621.36

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПОДОГРЕВА ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ФЛЮОРИТА

С.Н. Кладиев*, Ю.Н. Дементьев, Л.Ф. Зарипова*, В.П. Пищулин*

Томский политехнический университет
*Северская государственная технологическая академия
E-mail: kladiev@ssti.ru

В промышленных условиях исследовано влияние технологических параметров на процесс сернокислотного разложения флюоритового концентрата (плавикового шпата) в барабанной вращающейся печи. Разработана конструкция электродного нагревателя. Получены уравнения зависимости степени разложения флюорита от загрузки печи, соотношения реагентов, температуры серной кислоты, первой и второй зон греющей камеры печи. Установлено, что предварительный нагрев серной кислоты способствует увеличению степени разложения флюорита, сокращению избытка серной кислоты, уменьшению энергетических затрат, снижению коррозии аппарата.

Ключевые слова:
Фтороводородная кислота, сернокислотное разложение, флюорит, электродный нагреватель, вращающаяся печь.

Key words:
Hydrofluoric acid, sulfuric acid decomposition, fluorite, electrode heater, rotary furnace.

Фтороводородная кислота, применяемая для получения криолита, тетрафторида урана, на современных заводах получается взаимодействием флюорита марки ФФ-95А, ФФ-95В, ФФ-92 с раствором серной кислоты с концентрацией 94,5 мас. % в барабанных вращающихся печах с прямым и косвенным обогревом топочными газами или косвенным электрическим обогревом. Наиболее качественную фтороводородную кислоту производят на установках, где происходит нагрев реагентов в барабанной вращающейся печи с трехзонным косвенным электрическим обогревом, абсорбция реакционного газа водой, очистка полученной кислоты от примесей [1].

Процесс сернокислотного разложения флюоритового концентрата характеризуется степенью извлечения фтора до 92...95 %, высоким расходом серной кислоты, большой длительностью процесса. Увеличение расхода серной кислоты вызвано необходимостью дозировать её с избытком относительно стехиометрического значения в связи с неоднородным характером перемешивания реагентов. Важное влияние на этот процесс оказывает распределение температуры реакционной массы по оси барабана печи и по объему. Поэтому задача исследовать влияние распределения температуры реакционной массы внутри объема печи на степень извлечения фтора из флюоритового концентрата актуальна и значима.

С целью интенсификации процесса сернокислотного разложения флюорита, повышения степени разложения флюорита, снижения энергетических затрат и расхода реагентов предложено подавать в технологический аппарат предварительно подогретую серную кислоту и тем самым обеспечить большую скорость прогрева реакционной массы в барабанной вращающейся печи, особенно в первой зоне нагрева сразу после узла загрузки.

Технически задача управления процессом нагрева серной кислоты или рабочей смеси кислот может быть решена при использовании электродных трубчатых нагревателей проточного типа с питанием от преобразователя напряжения переменного тока в составе системы автоматического регулирования температуры.

В работе [2] исследованы варианты электродных трубчатых нагревателей серной кислоты, разработана методика расчета, проведено конструирование и определены технические характеристики оптимальной конструкции нагревателя: концентрация нагреваемой серной кислоты 94 %, производительность 0,694 кг/с, начальная температура кислоты от 5 °С, конечная температура кислоты до 120 °С, максимальная мощность 130 кВт, напряжение сети 380 В 50 Гц, материал электродов – силицированный графит, материал изоляторов – фторопласт-4.

Для промышленных испытаний был спроектирован и изготовлен электродный трубчатый нагреватель серной кислоты, обеспечивающий оптимальные соотношения размеров электродной греющей камеры и её конфигурацию. Электродный нагреватель (рис. 1) выполнен из чередующихся электродов – 1 из силицированного графита и межэлектродных изоляторов – 2 из фторопласта-4. Цилиндрические электроды – 1 изготовлены с перфорированными перегородками – 3 и имеют металлические обоймы – 4 с приваренными к ним токовводами – 5. Электроды подключались к сети по схеме «звезда с нулевым проводом» через регуляторы тока. Для устранения утечек тока за пределы греющей камеры нагревателя и защиты обслуживающего персонала, а также предотвращения электрокоррозии трубопроводов, крайние электроды заземлялись. Межэлектродные изоляторы – 2 были снабжены диэлектрическими вставками – 6, обеспечивающими необходимое электрическое сопротивление электродной группы нагревателя, а в нижней части вставок размещались отверстия для выхода паров серной кислоты и побочных продуктов электролиза.

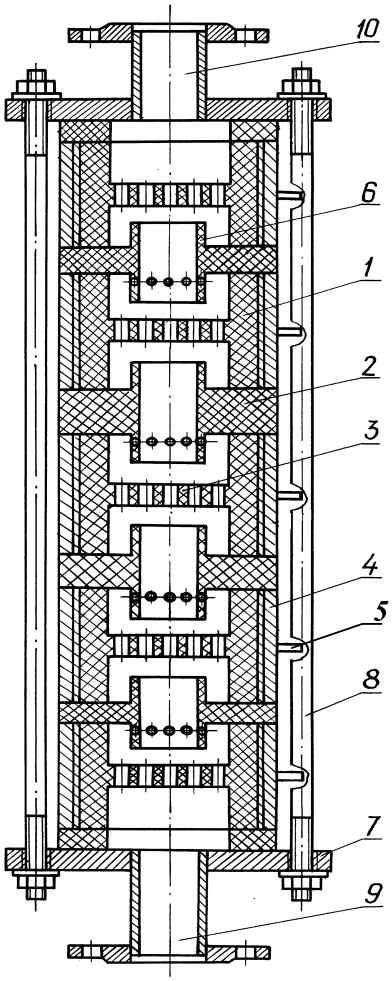


Рис. 1. *Электродный нагреватель проточного типа: 1) электрод; 2) изолятор; 3) перегородка электрода; 4) обойма; 5) токоввод; 6) диэлектрическая вставка; 7) фланец; 8) шпилька; 9, 10) патрубки*

Управлять процессом нагрева серной кислоты в проточных нагревателях можно путём регулирования тока нагрева периодическим подключением токоподводов нагревателей к питающей электрической сети с помощью силовых контакторов. Однако коммутация фазных токов в 100...200 А в произвольный момент времени сокращает срок службы контакторов и самих нагревателей. Оптимальный температурный режим может быть получен при помощи плавного аналогового регулирования напряжения и тока нагрева с помощью симисторного преобразователя напряжения переменного тока, разработанного авторами. Числоимпульсный метод управления ключами обеспечивает минимальный уровень помех при регулировании мощности нагрева. Плавный выход на заданный уровень мощности при включении питания или скачкообразном изменении управляющего сигнала позволяет избежать резких перегрузок питающей сети [3].

Для определения закона управления системой автоматического регулирования температурой жидкофазных реагентов в процессе сернокислотного разложения флюорита исследовано влияние предварительного подогрева серной кислоты на степень извлечения фтора в производстве фтороводородной кислоты.

Исследования проводились на опытной установке, состоящей из узлов дозирования флюоритового концентрата и серной кислоты, узла прямого электрического нагрева серной кислоты, барабанной вращающейся печи, узла переработки печного газа и получения фтороводородной кислоты. Нагретый в электродном нагревателе до определенной температуры раствор серной кислоты подавался при заданном соотношении реагентов на сернокислотное разложение флюорита марки ФФ-95А в барабанную вращающуюся печь диаметром 1,8 м и длиной 13 м с трехзонным электрическим обогревом, где происходила реакция

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF\uparrow.$$

Выделяющийся в печи реакционный газ, содержащий фтороводород, подвергался абсорбции, очистке и в виде фтороводородной кислоты отгружался потребителю. Отвальный гипс ($CaSO_4$) подвергался анализу на содержание фторид-иона и серной кислоты и отправлялся на «отвальные поля».

Результаты исследований процесса сернокислотного разложения плавикового шпата с подогревом и без подогрева серной кислоты в проточном электродном нагревателе приведены в табл. 1, 2.

Примечания:

1. Загрузка печи 980...1100 кг/ч по флюориту.
2. Концентрация серной кислоты 93,2 %.
3. Избыток серной кислоты 15 %.
4. Электрическая мощность печи по зонам греющей камеры:

   I зона – 350 кВт;

   II зона – 175 кВт;

   III зона – 175 кВт.
5. Электрическая мощность электродного нагревателя серной кислоты 50...65 кВт.
6. При подаче подогретой до 70...97 °С серной кислоты обогрев третьей зоны отключался.
7. Температура в греющих камерах по зонам:

   I зона – 520...560 °С;

   II зона – 420...450 °С;

   III зона – 300...350 °С.

По результатам экспериментов проведена выборка статистического распределения содержания фторид-иона в отвальном гипсе, полученном в процессе сернокислотного разложения флюорита без подогрева серной кислоты, а также с предварительным подогревом серной кислоты до 97, 86, 77 и 70 °С, рис. 2.

Из полученных данных следует, что предварительный нагрев серной кислоты положительно сказывается на показателях процесса сернокислот-

ного разложения флюорита. Снижается содержание непрореагировавшего фторида кальция в отвальном гипсе с 1,33 %, при ведении технологического процесса без подогрева серной кислоты, до 1,24 %, при предварительном подогреве серной кислоты до температуры 70 °С, и до 0,83 % при температуре 97 °С. В этом случае возрастает, соответственно, степень сернокислотного разложения флюорита с 97,34 до 98,33 %, несмотря на отключение электрического обогрева третьей зоны греющей камеры, что позволило снизить энергетические затраты на 8...12 %. Мощности третьей зоны нагрева барабанной вращающейся печи использовались для питания электродных трубчатых нагревателей при предварительном нагреве серной кислоты.

Таблица 1. *Статистическое распределение содержания фторид-иона в отвальном гипсе, полученном в процессе сернокислотного разложения флюорита*

Номер серии опыта	Содержание фторид-иона в отвальном гипсе, %	Число опытов	Относительная частота попадания в интервал, %
Процесс без предварительного подогрева H_2SO_4			
1	0,25...0,49	30	42,86
2	0,50...0,74	20	28,57
3	0,75...0,99	9	12,86
4	1,00...1,24	4	5,71
5	1,25...1,49	4	5,71
6	1,50...1,74	2	2,86
7	>1,75	1	1,43
Предварительный подогрев H_2SO_4 до 70 °С			
1	0,25...0,49	3	11,54
2	0,50...0,74	20	76,92
3	0,75...0,99	3	11,54
Предварительный подогрев H_2SO_4 до 77 °С			
1	0,25...0,49	11	42,31
2	0,50...0,74	14	53,85
3	0,75...0,99	1	3,84
Предварительный подогрев H_2SO_4 до 86 °С			
1	0,00...0,24	1	3,12
2	0,25...0,49	19	59,38
3	0,50...0,74	11	34,38
4	0,75...0,99	1	3,12
Предварительный подогрев H_2SO_4 до 97 °С			
1	0,25...0,49	20	76,92
2	0,50...0,74	6	23,08

Таблица 2. *Усредненные показатели работы опытной барабанной вращающейся печи сернокислотного разложения флюорита*

Номер серии опыта	$t_к$, °С H_2SO_4	Число опытов	Содержание в отвальном гипсе, %		Степень разложения CaF_2, α, %
			CaF_2	H_2SO_4	
1	5	70	1,33	13,9	97,34
2	70	26	1,24	14,3	97,50
3	77	26	1,08	14,7	97,81
4	86	32	0,92	14,6	98,14
5	97	26	0,83	14,1	98,33

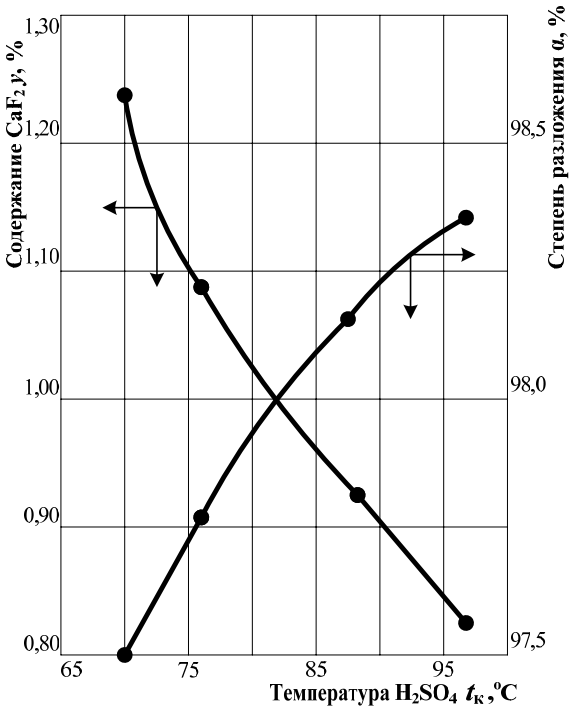


Рис. 2. *Зависимость содержания фторида кальция в отвальном гипсе и степени разложения от температуры серной кислоты*

Дальнейшая отработка технологического процесса проводилась при номинальной загрузке печи 8000...9500 кг флюорита за смену (8 ч). Учитывая большое количество факторов, влияющих на процесс сернокислотного разложения флюорита, испытания проводились с использованием метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента с обработкой результатов на ПЭВМ, позволяющим при ограниченном числе опытов получить достоверную математическую модель процесса. Для этого выбраны определяющие ход технологического процесса параметры: загрузка печи по флюориту G, т/смену, соотношение реагентов M, т/т, температура серной кислоты после электродного нагревателя перед подачей в печь $t_к$, температура первой t_1 и второй t_2 зон греющей камеры печи. Изучаемые факторы при четырех уровнях загрузки печи приведены в табл. 3 при концентрации серной кислоты 94,5 %, ее избытке 7,4...15 % и продолжительности смены 8 ч.

Таблица 3. *Параметры, определяющие ход технологического процесса и их уровни*

Параметры	Обозначение	Уровень			
		1	2	3	4
1. Загрузка печи по CaF_2, т/смену	G	8,0	8,5	9,0	9,5
2. Соотношение реагентов, т кислоты/т CaF_2	M	1,35	1,50	1,65	1,80
3. Температура, °С:					
– серной кислоты	$t_к$	40	55	70	85
– I зоны греющей камеры	t_1	480	490	520	550
– II зоны греющей камеры	t_2	330	360	390	420

После установки параметров печь выводилась на рабочий режим. Химическим анализом отвального гипса определялось содержание в нем остаточного фтора, серной кислоты $y_{H_2SO_4}$, %, рассчитывалась степень разложения флюорита α, %. Данные экспериментов приведены в табл. 4.

Таблица 4. *Показатели работы печи с предварительным нагревом серной кислоты*

Номер эксперимента	G, т/смену	M, т/т	Температура, °С			α, %	$y_{H_2SO_4}$,%
			кислоты $t_к$	I зоны t_1	II зоны t_2		
1	8,0	1,35	40	460	330	55,36	5,28
2		1,50	55	490	360	91,81	8,90
3		1,65	70	520	390	92,74	18,15
4		1,80	85	550	420	98,34	18,30
5	8,5	1,35	85	490	390	68,08	10,21
6		1,50	40	520	420	77,44	3,32
7		1,65	55	550	330	97,87	20,40
8		1,80	70	460	360	96,86	16,90
9	9,0	1,35	70	520	330	69,88	6,31
10		1,50	85	550	360	97,61	19,15
11		1,65	40	460	390	95,27	15,15
12		1,80	55	490	420	89,98	9,71
13	9,5	1,35	55	550	390	72,48	9,32
14		1,50	70	460	420	78,14	5,83
15		1,65	85	490	330	96,58	13,80
16		1,80	40	520	360	96,21	19,85

По результатам экспериментов были получены частные зависимости от указанных параметров, с помощью которых были найдены после исключения незначительных факторов обобщенные уравнения

$$\alpha = 1,3565 \cdot 10^{-4} \cdot (609,75 \cdot M - 171,4 \cdot M^2 - 444,3) \times$$
$$\times (0,553 \cdot t_1 - 4,567 \cdot 10^{-4} \cdot t_1^2 - 76,1) \times$$
$$\times (2,852 \cdot 10^{-3} \cdot t_к^2 - 0,288 \cdot t_к + 91,99),$$
$$y_{H_2SO_4} = 0,01164 \cdot (49,6 \cdot M^2 - 130 \cdot M + 91,8) \times$$
$$\times (8,4 \cdot 10^{-4} \cdot t_к^2 - 0,0546 \cdot t_к + 12,9).$$

Полученные уравнения свидетельствуют о том, что степень разложения флюорита α в порядке убывания влияния зависит от соотношения реагентов M, температуры первой зоны греющей камеры t_1 и температуры серной кислоты $t_к$. Температура второй зоны греющей камеры t_2 и загрузка печи по флюориту G в выбранных пределах на степень разложения флюорита влияют незначительно. В то же время установлено, что повышение коэффициента соотношения реагентов приводит к увеличению содержания непрореагировавшей серной кислоты в отвальном гипсе.

Выводы

1. Исследовано влияние температуры предварительного нагрева серной кислоты в электродном аппарате проточного типа на процесс сернокислотного разложения флюорита.
2. Испытания печи с предварительным нагревом серной кислоты выявили увеличение степени разложения флюорита до ~98,4 % против 92...95 %, сокращение избытка серной кислоты до 5,0...7,4 % против 15,0 %, уменьшение энергетических затрат на 25...30 %, снижение коррозии барабана печи.
3. Получены обобщенные уравнения, связывающие степень разложения флюорита и содержание серной кислоты в отвальном гипсе с соотношением реагентов, температурой первой зоны греющей камеры и температурой кислоты.
4. Обобщенные уравнения могут быть использованы для синтеза закона управления системой автоматического регулирования температурой жидкофазных реагентов в процессе сернокислотного разложения флюорита при производстве HF.

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. Гришин С.Н., Зарипова Л.Ф., Пищулин В.П. Интенсификация процесса получения фтороводорода классическим методом // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 12. – С. 205–209.
3. Кладиев С.Н., Пищулин В.П., Трухин Ю.В. Система управления процессами производства фтороводорода // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 12. – С. 214–218.

Поступила 21.09.2009 г.