

Научная статья
УДК 544 + 66.048.3
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.035

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КОЛУМБИТОВОГО И ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

Александр Павлович Орлов¹, Владимир Борисович Щавелев², Екатерина Сергеевна Мигаенко³, Александр Всеволодович Смирнов⁴, Андрей Валерьевич Нечаев⁵

^{1–5}«ГК “Русредмет”», Санкт-Петербург, Россия

¹orlov.ostrov@yandex.ru

²shavelev.vladimir@yandex.ru

³emigaenko@rusredmet.ru

⁴asmirnov@rusredmet.ru

⁵anechaev@rusredmet.ru

Аннотация

Приведены результаты моделирования концентрирования фтористоводородной кислоты на примере переработки колумбитового и лопаритового концентратов. Показано, что при оптимизации процесса ректификации необходимо использовать модель парожидкостного равновесия electrolyte NRTL и использовать в качестве критерия оптимизации суммарные энергозатраты, идущие на разделение смеси. Изложена информация о проведении работ по извлечению безводного фтористого водорода из фтористоводородной кислоты.

Ключевые слова:

фтористоводородная кислота, парожидкостное равновесие, ректификация, оптимизация, фтористый водород, колумбит, лопарит

Для цитирования:

Концентрирование фтористоводородной кислоты при переработке колумбитового и лопаритового концентратов / А. П. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 197–201. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.035

Original article

CONCENTRATION OF HYDROFLUORIC ACID DURING PROCESSING COLUMBITE AND LOPARITE CONCENTRATES

Alexander P. Orlov¹, Vladimir B. Shchavelev², Ekaterina S. Migaenko³, Alexander V. Smirnov⁴, Andrey V. Nechaev⁵

^{1–5}“GK “Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia

¹orlov.ostrov@yandex.ru

²shavelev.vladimir@yandex.ru

³emigaenko@rusredmet.ru

⁴asmirnov@rusredmet.ru

⁵anechaev@rusredmet.ru

Abstract

The results of modeling the concentration of hydrofluoric acid on the example of processing columbite and loparite concentrates are presented. It is shown that when optimizing the rectification process, it is necessary to use the electrolyte NRTL vapor-liquid equilibrium model and use the total energy consumption going to the separation of the mixture as an optimization criterion. The information about the work on the extraction of anhydrous hydrogen fluoride from hydrofluoric acid is presented.

Keywords:

hydrofluoric acid, vapor-liquid equilibrium, rectification, optimization, hydrogen fluoride, columbite, loparite

For citation:

Concentration of hydrofluoric acid during processing columbite and loparite concentrates / A. P. Orlov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 197–201. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.035

Введение

Проблема рационального использования фтористоводородной кислоты, широко применяемой в химической технологии, не теряет актуальности. С ней также тесно связаны вопросы захоронения фторсодержащих отходов и экологической опасности действующих производств.

В настоящее время основным способом переработки колумбитового концентрата и других ниобий- и танталсодержащих материалов в отечественной и зарубежной практике является разложение их фтористоводородной кислотой [1]. В ходе технологического процесса происходит разбавление фтористоводородной кислоты ниже 30 % мас., и для организации ее комплексного использования необходимо ее концентрирование.

Проблемой является также образование в технологических процессах сточных вод, нуждающихся в дополнительной очистке до требований санитарных норм.

В качестве способа концентрирования фтористоводородной кислоты выбран метод ректификации.

Фтористый водород и вода образуют отрицательный азеотроп [2] с точкой максимума температуры кипения 112,4 °С при атмосферном давлении с содержанием фтористого водорода 38,29 % мас. и околоазеотропной областью в пределах 30÷40 % мас. фтористого водорода с температурами кипения смеси в этой области 111÷112, 4÷112 °С.

Область азеотропа выражена нечётко, сильно сглажена и растянута, без характерного для азеотропов максимума. В азеотропной и околоазеотропной области при значительном изменении состава жидкой фазы (содержание фтористого водорода 30÷40 % мас.) изменение температуры крайне незначительно и составляет максимум 1,4 °С. Вследствие этого, в этой области затруднено проведение процесса ректификации.

Цель настоящей работы — нахождение оптимальных условий концентрирования фтористоводородной кислоты методом ректификации с использованием метода математического моделирования процесса, реализуемого программным комплексом ChemCad, и выполнение поисковых исследований получения фтористого водорода из фтористоводородной кислоты.

Результаты

В нашем случае, исходя из физико-химических свойств азеотропа, при концентрировании разбавленной фтористоводородной кислоты ректификацией, содержащей фтористого водорода менее 38,29 % мас., в качестве дистиллята будет получена вода с примесями фтористого водорода в тех или иных количествах в зависимости от режима проведения процесса и кубовый продукт, отвечающий по составу азеотропа (38,29 % мас. HF) или близкому к нему составу.

При переработке колумбитового концентрата использующаяся для вскрытия исходного сырья фтористоводородная кислота имеет особое значение. Затраты на нее являются одним из основных ценообразующих факторов производства готовых продуктов — пентаоксидов ниобия и тантала. Поэтому важной задачей является регенерация и возвращение в производственный процесс разбавленной фтористоводородной кислоты, образующейся в процессе переработки [3].

Концентрирование фтористоводородной кислоты методом ректификации

Основой процесса моделирования являются экспериментальные данные по парожидкостному равновесию системы HF – H₂O. Экспериментальные исследования по парожидкостному равновесию для системы фтористый водород — вода приведены в трёх основных источниках [2, 4, 5].

Получение наиболее достоверных данных при моделировании процесса обуславливается правильностью выбора термодинамической модели парожидкостного равновесия. Для системы, состоящей из фтористого водорода и воды, программа ChemCad позволяет в принципе вести расчеты двумя способами: 1) использовать аппроксимацию экспериментальных данных, приведённых в работе [5], с использованием термодинамической модели NRTL (Non Random Two Liquid model) с получением параметров бинарного взаимодействия компонентов (BIPs); 2) использование имеющихся в базе данных ChemCad равновесия для смеси (HF + H₂O) и BIPs на основе термодинамической модели electrolyte NRTL (eNRTL).

Для выбора модели, в которой будут осуществляться дальнейшие вычисления, было проведено сравнение экспериментальных данных [4], полученных при атмосферном давлении (температуры, составов жидкой и паровой фаз) с данными, рассчитанными программой. Результат сопоставления приведен в табл. 1.

Из данных, приведённых в табл. 1, следует, что модель electrolyte NRTL описывает парожидкостное равновесие в системе HF – H₂O с меньшими погрешностями.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные
по парожидкостному равновесию в системе HF – H₂O

P, атм	Эксперимент			Модель							
	T, °C	x, мас. д.	y, мас. д.	electrolyte NRTL				NRTL			
				T, °C	Отн. погр., %	y, мас. д.	Отн. погр., %	T, °C	Отн. погр., %	y, мас. д.	Отн. погр., %
1	101,6	0,0547	0,0087	101,2	0,39	0,0092	5,86	101,6	0,0	0,0056	36,2
1	102,8	0,1013	0,0203	102,3	0,49	0,0174	14,24	103,4	0,6	0,0161	20,6
1	106,8	0,2062	0,0706	106,7	0,09	0,0667	5,52	108,4	1,5	0,0821	16,3
1	108,4	0,2471	0,1163	108,9	0,46	0,1106	4,91	110,2	1,7	0,1350	16,1
1	110,3	0,3012	0,1947	111,4	1,00	0,2029	4,22	112,0	1,5	0,2382	22,4
1	111,7	0,3622	0,3282	112,7	0,90	0,3588	9,34	112,3	0,5	0,4006	22,1
1	112,0	0,3682	0,3442	112,7	0,63	0,3076	10,65	112,2	0,2	0,4186	21,6
1	112,1	0,3763	0,3644	112,7	0,54	0,3654	0,26	112,0	0,1	0,4433	21,7
1	112,3	0,3824	0,3817	112,6	0,27	0,4205	10,16	111,9	0,4	0,4622	21,1
1	112,4	0,3829	0,3828	112,6	0,18	0,4220	10,25	111,9	0,4	0,4637	21,1
1	112,1	0,3911	0,4112	112,4	0,27	0,4480	8,95	111,6	0,4	0,4893	19,0
1	111,4	0,4222	0,5012	111,2	0,18	0,5489	9,51	110,0	1,3	0,5869	17,1
1	108,7	0,4701	0,6572	107,5	1,10	0,6988	6,33	106,0	2,5	0,7273	10,7
1	101,7	0,5292	0,8261	99,8	1,87	0,8461	2,42	98,5	3,1	0,8607	4,2
1	98,9	0,5482	0,8741	96,7	2,22	0,8811	0,80	95,5	3,4	0,8920	2,0
1	90,9	0,5862	0,9291	89,7	1,32	0,9332	0,44	89,1	2,0	0,9387	1,0
1	86,6	0,6072	0,9621	85,6	1,15	0,9530	0,95	85,4	1,4	0,9567	0,6
1	79,0	0,6413	0,9629	78,7	0,44	0,9747	1,23	79,1	0,1	0,9766	1,4
1	74,6	0,6622	0,987	74,4	0,27	0,9832	0,38	75,2	0,7	0,9845	0,3
1	61,6	0,7202	0,988	62,5	1,53	0,9953	0,73	64,2	4,2	0,9958	0,8
1	45,1	0,8141	0,993	44,7	0,97	0,9996	0,67	46,6	3,3	0,9998	0,7
1	33,5	0,8901	0,995	32,0	4,58	1,0000	0,50	33,1	1,2	1,0000	0,5
Среднее					±0,95		±4,9		±1,4		±12,6

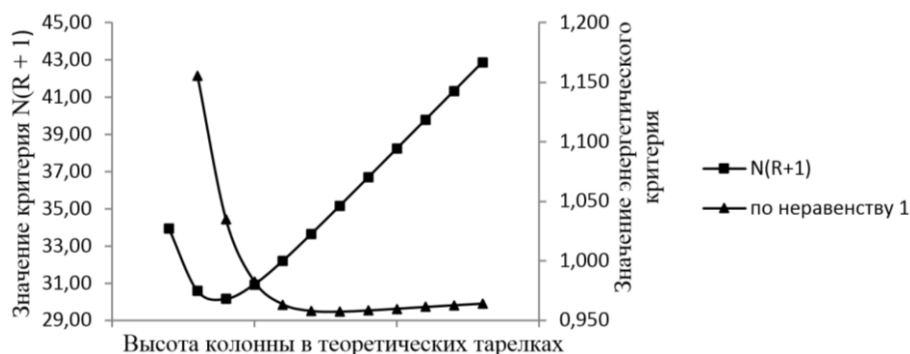
Оптимальное число теоретических тарелок определялось с помощью двух критериев оптимизации, один из которых использует оценку числа тарелок и зависящего от него флегмового числа, другой — суммарные энергетические затраты, идущие на разделение смеси.

Первый критерий оценивает параметр $N(R + 1)$, где N — число тарелок, R — флегмовое число. Второму критерию соответствует следующее неравенство [6]:

$$\frac{\sum Q_{n-1} / \sum Q_n}{n/n - 1} < 1, \quad (1)$$

где $\sum Q_n$ — суммарные затраты для колонны высотой n теоретических тарелок; $\sum Q_{n-1}$ — суммарные затраты для колонны высотой $n-1$; n — высота колонны на текущем шаге увеличения высоты; $n-1$ — высота колонны на предыдущем шаге увеличения высоты.

Графики зависимости расчетной высоты колонны от выбираемого критерия оптимизации после определения оптимального расположения тарелки питания приведены на рисунке.



Графики зависимости значений критериев от высоты колонны

Выполненный анализ влияния вида критерия на характеристики ректификационной колонны показывает, что предпочтительно в качестве критерия оптимизации необходимо выбирать энергетический критерий, отвечающий суммарным энергетическим затратам.

После нахождения оптимальных параметров ректификационной колонны был выполнен расчет тепловых затрат на проведение процесса концентрирования фтористого водорода в поступающей на разделение фтористоводородной кислоте. При вычислении энергетических затрат учитывался нагрев сырья, поступающего на разделение, испарение продуктов в кубе колонны, конденсация продуктов в дефлегматоре и охлаждение кубовой жидкости и воды, отбираемой из дефлегматора.

Результаты концентрирования с выполненными расчётами энергетических затрат представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость суммарных тепловых нагрузок колонны
и удельных электроэнергетических затрат
от исходного содержания фтористого водорода в кислоте

Содержание HF		Суммарная тепловая нагрузка, Гкал/ч	Удельные тепловые затраты на количество выделяемого HF, Гкал/кг HF
в исходной кислоте, % мас.	в дистилляте		
1	0,000001	2 549	25,438
5	0,000001	2 261	4,513
10	0,000001	1 901	1,896
15	0,000001	1 541	1,025
20	0,000005	1 181	0,589
21	0,000018	1 109	0,493
22	0,000001	1,259	0,571
23	0,000001	1 373	0,595
25	0,000001	1 157	0,462
30	0,000001	1 258	0,418

Анализ полученных результатов показал, что концентрирование водного раствора фтористого водорода, содержащего фтористого водорода менее 7 % мас., сопровождается резким увеличением удельных тепловых затрат на осуществление этого процесса.

Получения фтористого водорода из фтористоводородной кислоты

Комплексная переработка фтористого водорода в производствах, использующих его в качестве сырья, делает необходимым поиск возможности извлечения безводного фтористого водорода из его водных растворов. В настоящей работе на основании лабораторных исследований выполнено математическое моделирование двух выбранных технологических направлений переработки фтористоводородной кислоты с извлечением безводного фтористого водорода.

Моделирование процессов показало возможность их реализации только при организации разработанной оптимальной рециркуляции образующихся промежуточных составов. Выявлена необходимость в разработке оригинального технологического оборудования.

Исследования будут продолжены и опубликованы после патентования выявленных отличительных особенностей разрабатываемых технологий.

Выводы

Исследована возможность концентрирования ректификацией фтористоводородной кислоты, разбавляемой в ходе переработки, для рецикла ее на стадию вскрытия колумбитового концентрата или гидратного кека, образующегося при азотнокисотно-фторидной технологии переработки лопаритового концентрата [7].

Установлено, что для математического моделирования процесса ректификации фтористоводородной кислоты с помощью программы ChemCad наиболее подходит модель парожидкостного равновесия electrolyte NRTL с использованием имеющихся в программе ChemCad параметров бинарного взаимодействия (BIPs) для этой термодинамической системы.

Определено, что при оптимизации процесса ректификации необходимо использовать критерий минимума энергозатрат, идущих на разделение азеотропной смеси. Показано, что при снижении содержания

фтористого водорода в кислоте менее 7 % эффективность процесса снижается за счет резкого возрастания удельных тепловых затрат относительно количества выделяемого фтористого водорода.

На основании лабораторных исследований по выделению безводного фтористого водорода из фтористоводородной кислоты выполнено моделирование процесса. Показана возможность реализации процесса только при организации предложенной оптимальной рециркуляции образующихся промежуточных составов.

Список источников

1. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г., Елютин А. В., Захаров А. М. Ниобий и тантал. М.: Metallurgiya, 1990. 296 с.
2. Vieveg R. Examination of the system HF-H₂O // *Chem. Technol. (Berlin)*. 1963. Vol. 15 (12). P. 734–740.
3. Заявка № 2022111497/04(024198) РФ, МПК C01B7/19 (2006.01). Способ концентрирования фтористоводородной кислоты / заявитель ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС», заявл. 27.04.2022
4. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A. Hydrofluoric acid-water and Hydrofluoric acid-hydrofluosilicic acid-water // *Ind. Eng. Chem.* 1947. Vol. 39 (3). P. 427–431.
5. Miki N., Maeno M., Maruhashi K., Ohmi T. Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary System HF-H₂O Extending to Extremely Anhydrous Hydrogen Fluoride // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137 (3). P. 787–790.
6. Перерва О. В., Гартман Т. Н. Компьютерное моделирование статических и динамических режимов работы ректификационных установок: практическое руководство для технологов и проектировщиков. М: ДеЛи плюс, 2016. 206 с.
7. Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Metallurgiya redkozemel'nykh metallov. М.: Metallurgiya, 2018. 732 с.

References

1. Zelikman A. N., Korshunov B. G., Elyutin A. V., Zaharov A. M. *Niobij i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 296 p. (In Russ.).
2. Vieveg R. Examination of the system HF-H₂O. *Chem. Technol. (Berlin)*, 1963, Vol. 15, No. 12, pp. 734–740.
3. Appl. No. 2022111497/04(024198) RU, IPC C01B7/19 (2006.01). *Sposob koncentrirovaniya fluoristovodorodnoj kisloty* [Method of concentrating hydrofluoric acid]. Applicant ZAO TEKHNOINVEST AL'YANS, date of filing 27.04.2022 (In Russ.).
4. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A. Hydrofluoric acid-water and Hydrofluoric acid-hydrofluosilicic acid-water. *Ind. Eng. Chem.*, 1947, Vol. 39, No 3, pp. 427–431.
5. Miki N., Maeno M., Maruhashi K., Ohmi T. Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary System HF-H₂O Extending to Extremely Anhydrous Hydrogen Fluoride. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, Vol. 137, No 3, pp. 787–790.
6. Pererva O. V., Gartman T. N. *Komp'yuternoe modelirovanie staticheskikh i dinamicheskikh rezhimov raboty rektifikatsionnykh ustanovok: prakticheskoe rukovodstvo dlya tekhnologov i proektirovshchikov* [Computer modeling of static and dynamic modes of operation of rectification plants: a practical guide for technologists and designers]. Moscow, DeLi plus, 2016, 206 p. (In Russ.).
7. Polyakov E. G., Nechaev A. V., Smirnov A. V. *Metallurgiya redkozemel'nykh metallov* [Metallurgy of rare earth metals]. Moscow, Metallurgiya, 2018, 732 p. (In Russ.).

Информация об авторах

А. П. Орлов — кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог;

В. Б. Щавелев — кандидат технических наук, научный консультант;

Е. С. Мигаенко — старший инженер-технолог;

А. В. Смирнов — кандидат технических наук, руководитель НИЦ;

А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор.

Information about the authors

A. P. Orlov — PhD (Engineering), lead process-engineer;

V. B. Shchhavelev — PhD (Engineering), scientific consultant;

E. S. Migaenko — senior process-engineer;

A. V. Smirnov — PhD (Engineering), head of the R & D department;

A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.