

У статті розглянуто технології рафінування металевих відходів ніобію з використанням методів кислотного вилугування і рафінування в іонних розплавах. Показано переваги електрорафінування в сольовому розплаві, що дозволяє отримувати металевий ніобій у вигляді порошку.

Ключові слова: ніобій, переробка вторинної сировини, рафінування, іонний розплав.

The technology of refining scrap metal niobium using the methods of acid leaching and refining in ionic melts are represented. The benefits of a salt electrolytic refining melt, allowing to obtain niobium metal in powder form, are showed.

Keywords: niobium, recycling of secondary raw materials, refining, ionic melt.

УДК 661.56

Г.И. ГРИНЬ, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»;

В.А. ПОНОМАРЕВ, инж., Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ»;

А.Я. ЛОБОЙКО, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»;

Н.В. КОШОВЕЦ, канд. техн. наук., Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ»

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ МЕТОДОМ ОТДУВКИ

В статье рассмотрен процесс извлечения фтористого водорода методом отдувки воздухом из системы $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Рассмотрена зависимость степени извлечения от ряда технологических параметров (линейной скорости потока, концентрации кислоты, плотности орошения, числа единиц переноса и т. д.)

Ключевые слова: нитратная кислота, утилизация, фтористый водород, оксиды азота, выделение.

Вступление. Некондиционные растворы $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ экономически выгодно перерабатывать на действующем агрегате производства неконцентрированной нитратной кислоты. Однако при этом возникает проблема использования продукционной кислоты, содержащей фтористый водород, а также в процессе разбавлении раствора очень резко возрастает коррозия конструкционного материала абсорбционной колонны.

Одним из решений поставленной задачи является предварительное извлечение фтористого водорода в продуваемой воздухом колонне, что позво-

© Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, А.Я. Лобойко, Н.В. Кошовец, 2012

лит получить водный раствор нитратной и фосфорной кислот, который можно переработать в минеральные удобрения или ликвидировать термическим методом.

Состояние проблемы. Изучению физико-химических свойств системы $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ посвящён целый ряд работ. Так в [1, 2] приведены данные по распределению давлений паров компонентов в широком диапазоне концентраций и температур.

В настоящий момент установлено, что при высоком содержании плавиковой кислоты в системе газовая фаза практически полностью содержит лишь пары воды и фтористого водорода [3 – 7]. Однако, отметим, что в водном растворе нитратной и фосфорной кислот растворимость фтористого водорода при температурах от 313 К до 333 К достаточно высока вследствие его способности к образованию комплексных соединений.

Повышение температуры от 333 К до 353 К, а особенно до 383 К способствует увеличению давления паров фтористого водорода от 5 до 8 раз и разрушению, образующихся при относительно низкой температуре соединений в азотнофосфорнокислых растворах.

В то же время давление паров нитратной кислоты и воды возрастает лишь в 4 – 5 раз.

Таким образом, из приведенных данных видно, что фтористый водород при повышенных температурах из водных растворов нитратной и фосфорной кислот легко переходит в газовую фазу.

Цель исследований. Установление зависимости степени удаления фтористого водорода из систем $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ методом отдувки от технологических и гидродинамических параметров процесса.

Материалы и результаты исследований. Исследование проводили на установке, изготовленной из фторопласта и лабораторного стекла. На рис. 1 представлена принципиальная схема установки.

Продувку растворов осуществляли при атмосферном давлении в насадочной колонне 2 диаметром 0,03 м и высотой 0,8 м. Насадкой служили фторопластовые кольца Рашига размером $(5 \times 5 \times 2) \cdot 10^{-3}$ м. Высота слоя насадки в колонне составляла от 0,25 до 0,62 м, что соответствовало от 4 до 10, эквивалентным теоретическим тарелкам (единицам переноса) с высотой 0,062 м. Число теоретических тарелок (единиц переноса) было определено на основании данных по фазовому равновесию жидкость-газ псевдобинарной системы (HF – концентрированная HNO_3 ; HF – воздух), которое было уточнено при

испытании эффективности работы колонны при различной высоте насадки на эталонной смеси [8, 9].

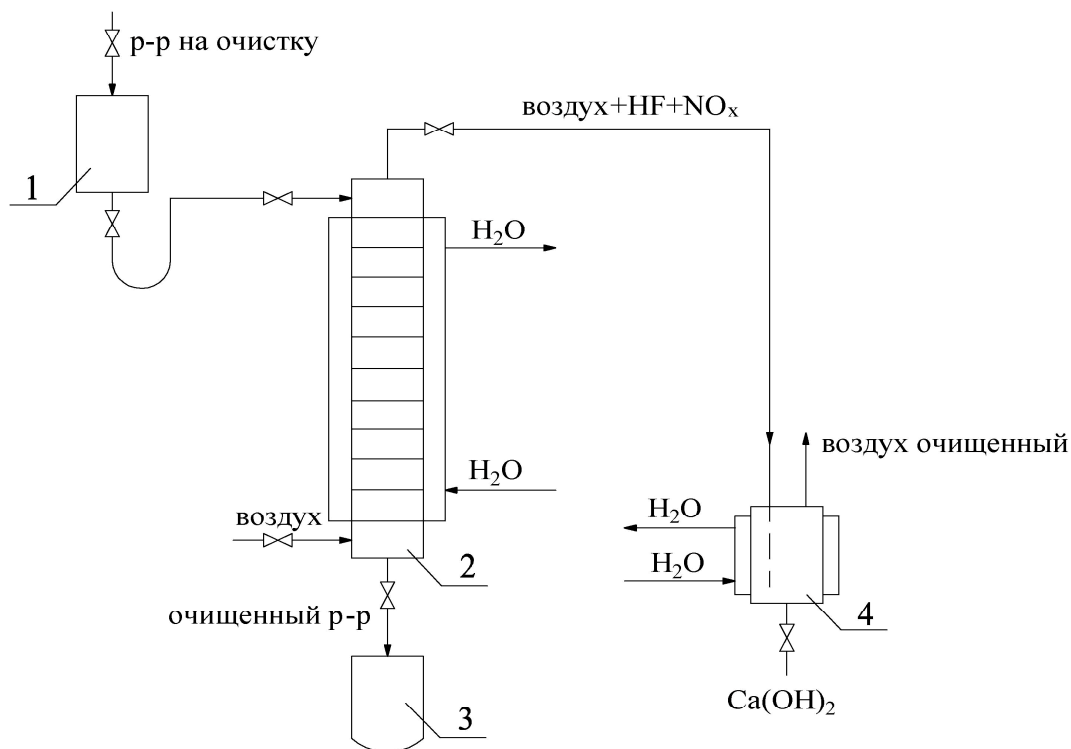


Рис. 1 – Принципиальная схема установки для изучения процесса извлечения фтористого водорода из растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$: 1 – напорная емкость; 2 – продувочная колонна; 3 – приемник; 4 – санитарная емкость.

Исследуемый раствор из напорной емкости 1 подавали в верхнюю часть продувочной колонны 2, снабжённой рубашкой, через которую циркулировала термостатирующая жидкость. В нижнюю часть продувочной колонны 2 подавали воздух. По мере движения раствора сверху вниз происходило выделение из него фтористого водорода, оксидов азота, небольших количеств нитратной кислоты и воды. Водный раствор нитратной и фосфорной кислот собирали в приемнике 3. Температура в колонне 2 составляла от 303 до 323 К. Газы из верхней части продувочной колонны 2 поступали в санитарную колонну, заполненную суспензией гидроксида кальция. В ходе эксперимента измеряли температуру в нижней и верхней частях продувочной колонны 2. По окончании процесса устанавливали количество израсходованного раствора и образовавшегося отдутого продукта.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице и на рис. 2 – 4.

Таблица – Зависимость извлечения фтористого водорода из растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ при линейной скорости газов 0,3 м/с и температуре 313 К

N, число единиц переноса	Мас. HNO_3 , %	Массовое содержание HF, %						
		Плотность орошения П.О., $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$						
		1360	2040	2720	3400	4080	4760	5440
4	90	0,10	0,13	0,18	0,23	0,29	0,36	0,44
	94	0,07	0,10	0,15	0,20	0,26	0,33	0,41
	98	0,04	0,07	0,12	0,16	0,22	0,29	0,37
6	90	отс.	0,02	0,05	0,08	0,12	0,16	0,21
	94	-	-	отс.	0,03	0,06	0,10	0,16
	98	-	-	-	отс.	0,03	0,05	0,08
8	90	-	отс.	0,03	0,06	0,09	0,13	0,18
	94	-	-	-	отс.	0,02	0,06	0,10
	98	-	-	-	-	отс.	0,03	0,07
10	90	-	-	-	отс.	0,03	0,07	0,13
	94	-	-	-	-	отс.	0,04	0,08
	98	-	-	-	-	-	отс.	0,05

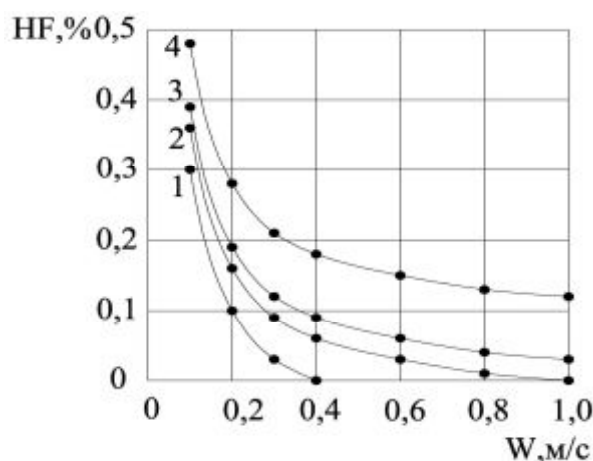


Рис. 2 – Зависимость массового содержания HF в растворе от линейной скорости газов в продувочной колонне при $T = 313 \text{ К}$ на 6 ед. переноса при различных плотностях орошения, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и массовых концентрациях HNO_3 (% соответственно): 1 – 4080, 98; 2 – 5440, 98; 3 – 4080, 90; 4 – 5440, 90

На эффективность работы продувочной колонны существенное влияние оказывает, прежде всего, линейная скорость газов. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 2 видно, что при постоянных технологических параметрах процесса продувки раствора воздухом увеличение скорости газов ведет к снижению в нем концентрации фтористого водорода, т.е. эффективность работы колонны возрастает. Так, например, при плотности орошения, равной $5440 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, на 6 единицах переноса при увеличении линей-

ной скорости газов от 0,1 до 1,0 м/с массовое содержание HF в растворе с массовой концентрацией HNO_3 , равной 90 %, понижается от 0,48 до 0,12 %.

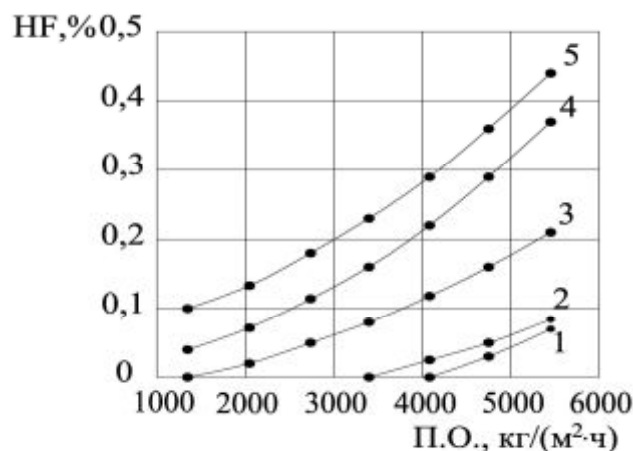


Рис. 3 – Зависимость массового содержания HF в растворе от плотности орошения продувочной колонны при $W = 0,3$ м/с, $T = 313\text{K}$, различных числах единиц переноса и массовых концентрациях HNO_3 , %: 1-8; 98; 2-5; 98; 3-6; 90; 4-4; 98; 5-4; 90.

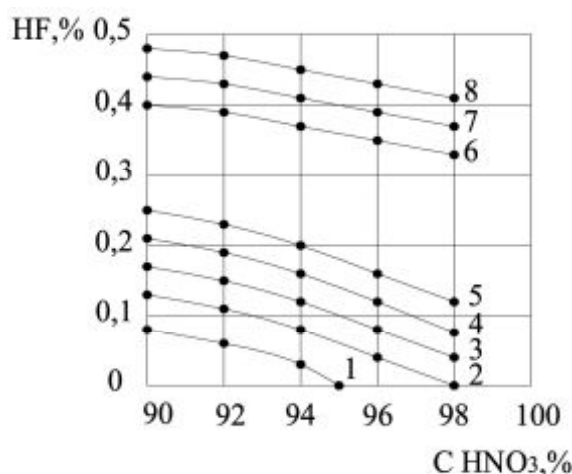


Рис. 4 – Зависимость массового содержания HF в растворе от массовой концентрации HNO_3 в продувочной колонне при $W = 0,3$ м/с, плотности орошения $5440 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, различных числах единиц переноса и температурах соответственно: 1-10;323; 2-10;313; 3-6;323; 4-4;313; 5-6;303; 6-4;323; 7-4;313; 8-4;303

Судя по характеру кривых можно отметить, что оптимальной линейной скоростью газов являются её значения в пределах от 0,2 до 0,4 м/с.

Заметное влияние на эффективность работы колонки оказывает также плотность орошения. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3 показывают, что с понижением плотности орошения происходит уменьшение концентрации HF в продуваемом растворе. Например, с уменьшением плотности орошения от 5444 до $1360 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при продувке раствора, содержаще-

го 90 %-ю нитратную кислоту, на 4 единицах переноса массовое содержание фтористого водорода снижается от 0,44 до 0,10 %.

Существенное влияние на процесс извлечения HF оказывают концентрация нитратной кислоты в исходном растворе, температура и число единиц переноса. Из рис. 4 видно, что на 4 единицах переноса при постоянной температуре 303 К, плотности орошения 5440 кг/(м²·ч) и линейной скорости газов 0,3 м/с массовая концентрация HF в растворе для 90 %-й HNO₃ составляет 0,48 %, а для 98 %-й HNO₃ – 0,41 %.

При увеличении температуры при условиях от 303 до 323 К массовая концентрация HF понижается от 0,48 до 0,40 %. С ростом числа единиц переноса от 4 до 10 происходит снижение массового содержания HF в продуваемом растворе для 90 %-й HNO₃ от 0,48 до 0,08 %, 94 %-й HNO₃ от 0,45 до 0,03 % и 98 %-й HNO₃ от 0,41 % до полного извлечения фтористого водорода.

Из полученных экспериментальных данных видно, что наиболее приемлемыми параметрами процесса извлечения фтористого водорода являются: линейная скорость газов – от 0,2 до 0,4 м/с; плотность орошения – от 3000 до 4000 кг/(м²·ч); число единиц переноса – от 6 до 8; температура – от 313 до 323 К и массовая концентрация нитратной кислоты в исходном растворе – от 96 до 98 %.

Выводы.

Определены условия полного выделения фтористого водорода из водных растворов нитратной кислоты и оксидов азота, содержащих HF и H₃PO₄, методом продувки воздухом и установлено, что эффективность работы колонны зависит от линейной скорости газов, плотности орошения, числа единиц переноса, температуры, содержания воды в исходном растворе.

Результаты исследований рекомендованы для разработки экономически и экологически обоснованной технологии утилизации систем на основе концентрированной нитратной кислоты.

Список литературы: 1. Сукачев В.П. Состав паров над смесями N₂O₄ и 98 % HNO₃ при кипении под атмосферным давлением / В.П. Сукачев, В.М. Каут, С.И. Дубровская // Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП. – 1975. – Вып. 31. – С. 18 – 25. 2. Каганский И.М. Давление насыщенных паров над высококонцентрированным нитроолеумом / И.М. Каганский // Журн. Прикл. Химии. – 1961. – Т. 34, № 5. – С. 1087 – 1092. 3. Позин М.Е. Давление паров над системой HNO₃–H₃PO₄–H₂O при 40 °С и 60 °С / [М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Б.А. Дмитриевский, М. Сахиев] // Технология минеральных удобрений. – 1974. – Вып. 4. – С. 118 – 122. 4. Мищенко К.П. Вопросы термо-

динамики и строения водных и неводных растворов электролитов / *К.П. Мищенко, Г.П. Полторацкий*. – Л.: Химия, 1968. – 167 с. **5.** *Сахиев М.* Давление паров над растворами системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 40 °С и 60 °С / [*М. Сахиев, Б.А. Дмитриевский, Б.А. Копылев, М.Е. Позин*] // Технология минеральных удобрений. – 1974. – Вып. 4. – С. 122 – 126. **6.** *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений / *И.Г. Рысс*. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с. **7** *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / *В.А. Киреев*. – М.: Химия, 1970. – 52 с. **8.** *Рамм В.М.* Абсорбция газов / *В.М. Рамм*. – М.: Химия, 1976. – 656 с. **9.** *Павлов К.Ф.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / *К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.Н. Носков*. – Л.: Госхимиздат, 1961. – 574 с. **10.** *Пономарев В.А.* Исследование процесса извлечения фтористого водорода из многокомпонентных смесей на основе концентрированной HNO_3 / *В.А. Пономарев, Г.И. Гринь* // Научная дискуссия: вопросы технических наук: II Междунар. заоч. науч.-практ. конф., 12 сент. 2012 г.: тезисы докл. – М, 2012. – С. 73 – 79 **11.** *Созонтов В.И.* Технология утилизации меланжей / *В.И. Созонтов, В.В. Казаков, Г.И. Гринь*. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006. – 176 с. **12.** *Казаков В.В.* Кінетика виділення фтороводню з водних розчинів азотної кислоти / *В.В. Казаков, Г.І. Гринь, В.Г. Созонтов* // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1.– С. 51 – 53.

Поступила в редколлегию 12.11.2012

УДК 661.56

Изучение технологических параметров процесса извлечения фтористого водорода из растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ методом отдувки / *Г.И. ГРИНЬ, В.А. ПОНОМАРЕВ, А.Я. ЛОБОЙКО, Н.В. КОШОВЕЦ* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 81 – 87. – Библиогр.: 12 назв.

У статті розглянуто процес вилучення фтористого водню методом отдувки повітрям з системи $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Розглянута залежність ступеня вилучення від ряду технологічних параметрів (лінійній швидкості потоку, концентрації кислоти, густини зрошування, числа одиниць перенесення і т. д.)

Ключові слова: нітратна кислота, утилізація, фтористий водень, оксиди азоту, виділення

In the article the process of extraction a ftorovodoroda method is considered by otduvki air from the system of $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Dependence of degree of extraction from the row of technological parameters is considered (to the linear flowrate, concentration of acid, closeness of irrigation, number of units of transfer and t. of d.)

Keywords: hydrogen nitrate, utilization, hydrogen fluoride, nitrogen oxides, excrete