

УДК:621.794.48.436

Ульянов В.П., Булавин В.И., Ульянова И.В.

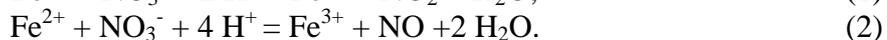
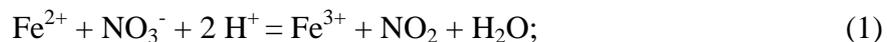
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КИСЛОТ ИЗ СМЕСИ АЗОТНО-ПЛАВИКОВОКИСЛОТНЫХ И СЕРНОКИСЛОТНЫХ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Для полной регенерации отработанных травильных растворов (ОТР) наиболее эффективным является способ термического разложения, при котором в результате гидролиза солей при высоких температурах (пирогидролиз) из отработанного раствора высвобождается не только свободная, но и связанная (из солей) кислота [1].

Азотно-плавиковокислотные ОТР представляют собой сложную водно-солевую систему, содержащую свободные HNO_3 и HF , азотнокислые соли железа и легирующих элементов (преимущественное содержание нитрата железа), соли плавиковой кислоты и комплексные ионы H^+ , Fe^{3+} , TiO^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} , V^{5+} с фторид-ионами. Нитрат-ион в таких растворах находится, в основном, в виде нитрата железа, а фторид-ион – в виде железифторидных комплексов – FeF^{2+} FeF_2^+ . Наличие NO_3^- -иона придает ОТР свойства сильной окислительной системы.

Сернокислотные ОТР состоят, в основном, из водного раствора серной кислоты и сульфата железа (II). Наличие иона Fe^{2+} придает им восстановительные свойства [2].

При смешивании ОТР протекают окислительно-восстановительные процессы:



Возможность протекания каждой реакции и скорость процесса зависят от температуры раствора, условий его перемешивания и концентрации реагирующих веществ.

В данной работе изучены влияние температуры раствора, объемной скорости барботируемого (нагретого) воздуха, концентрации реагирующих веществ кипящих растворов на степень окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} и степень извлечения азотной и плавиковой кислот в парогазовую фазу; процесс разложения (пирогидролиз) кубового остатка после извлечения азотной и плавиковой кислот в реакторе с кипящим слоем с получением серной кислоты. В качестве объекта для исследований использовали азотно-плавиковокислотные и сернокислотные ОТР Никопольского завода нержавеющей труб, состав которых характеризуется следующими данными:

а) сернокислотные ОТР: FeSO_4 – 170-300 г/л; NiSO_4 – до 0,46 г/л; TiOSO_4 – до 0,64 г/л; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – до 1,57 г/л; сульфаты молибдена, ниобия, ванадия – следы; H_2SO_4 – 8-12 %;

б) смесь азотных и азотно-плавиковых ОТР: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 100-110 г/л; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – 1,8-2,0 г/л; $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ – до 7,5 г/л; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – до 0,5 г/л; фторидные соединения (соли и комплексы) железа – 120-135 г/л, хрома – до 1,1 г/л, титана – до 4 г/л, других легирующих металлов (молибден, вольфрам, ванадий, ниобий), а также меди – до 0,1 г/л; HNO_3 – 8-10 %; HF – 1,5-4,0 %.

Исследование проводили на опытной установке (лабораторной установке укрупненного типа), схема которой представлена на рис. 1.

Основными узлами установки являются: выпарной аппарат-реактор 6 (котел Паулинга размером 0,90x0,70x0,70 м), адсорбционные и абсорбционные колонки 9 и

работали три адсорбера, например, в 1-м адсорбировали фтороводород из парогазовой смеси, во 2-м – промывали адсорбент водой, в 3-м – сушили его горячим воздухом. Затем с помощью соответствующих клапанов фазы процесса периодически меняли. В случае использования NaF натрия периодически работали два адсорбера: в одном проводили адсорбцию, в другом – с помощью горячего воздуха десорбцию HF. Таким образом, процесс адсорбции вели непрерывно при периодической работе адсорберов таким образом, чтобы время адсорбции не превышало времени «насыщения», которое определяли как время от начала пропускания парогазовой смеси до «проскока» фторид-иона из адсорбера. Скорость пропускания парогазовой смеси через слой адсорбента составила: для активированного угля ~ 0,3 м/с, для фторида натрия ~ 0,5 м/с. Производительность адсорбционной установки по парогазовой смеси составляла 35-38 м³/ч.

Адсорбционные колонки 15 и 16, заполненные насадкой из керамических колец, предназначены для улавливания оксидов азота из парогазовой смеси путем орошения насадки слабым раствором азотной кислоты. Высота колонки – 1,8 м, диаметр – 0,82 м, материал – термостойкое стекло. Расход жидкости на орошение составил 3,5-4,0 л/ч.

Однокамерный реактор кипящего слоя 22 представлял собой вертикальный цилиндрический аппарат, корпус которого выполнен из стали X17H13M2T. По высоте реактор делился газораспределительной решеткой на нижнюю часть – газовый коллектор – и верхнюю – рабочую камеру. Высота реактора 1,5 м, рабочей камеры – 0,8 м, диаметр – 0,3 м. Топочное устройство (газовый коллектор) реактора расположено по отношению к рабочей камере вертикально и состоит из камеры сжигания топлива и камеры смешения, футерованных изнутри шамотом. Работа топки осуществлялась следующим образом: первичный воздух и природный газ с помощью воздуходувки и газодувки подаются в газогорелочное устройство. В результате сжигания газоздушная смесь образуются продукты сгорания с температурой 1000-1100 °С, которые поступают в смесительную часть топки. Сюда же с помощью воздуходувки нагнетается вторичный воздух. Путем перемешивания последнего и высокотемпературных продуктов сгорания устанавливается необходимая для разложения раствора температура теплоносителя, поступающего под решетку рабочей камеры. В качестве газораспределительного устройства использовали щелевидное сито, установленное под углом 10°, с уклоном в сторону разгрузки. Диаметр решетки ~ 0,3 м, размер щелей 0,5 мм, живое сечение ~ 11 %. Решетка изготовлена из листа нержавеющей стали толщиной 4 мм. Загрузку упаренного раствора в кипящий слой производили по наклонной трубе без сопел. Для получения по всей поверхности кипящего слоя рассредоточенного веера брызг на расстоянии ~ 100 мм от стенки реактора установлен козырек. Угол наклона козырька регулировали с помощью винтового приспособления.

Регенерацию серноокислотных и азотно-плавиковоокислотных ОТР проводили по следующей методике:

1. Смешивание серноокислотных с азотно-плавиковоокислотными ОТР в такой пропорции, чтобы количество серной кислоты и нитрат-ионов было достаточным для окисления сульфата железа (II) и разложения нитратов металлов и фторидных соединений;

2. Упаривание смеси при определенных степени концентрирования и температуре кипения раствора, объемной скорости барботируемого воздуха в условиях непрерывного подвода исходной смеси и отвода упаренного раствора;

3. Выделение паров HF и HNO₃, в зависимости от их концентрации 2-мя путями:

а) охлаждением парогазовой смеси в поверхностном конденсаторе с получением конденсата, содержащего смесь HF и HNO₃;

б) селективным выделением HF из парогазовой фазы на фильтре (адсорбцией) и последующей абсорбцией HNO_3 и оксидов азота.

4. Термическое разложение (термический гидролиз) упаренного раствора (кубового остатка), представляющего собой суспензию $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с примесью сульфатов легирующих металлов в концентрированной серной кислоте, с последующей конденсацией в поверхностном конденсаторе паров серной кислоты.

Последовательность операций на установке следующая (см. схему на рис. 1): сернокислотные ОТР, подкрепленные в смесителе-дозаторе 1 концентрированной (95,6 % мас. H_2SO_4) серной кислотой до концентрации H_2SO_4 не ниже 20 % заливают в напорный бак 2, а азотно-плавиковокислотные ОТР – в напорный бак 3, оттуда, в соответствующей пропорции, они поступают в смеситель 4. Из смесителя смесь ОТР с помощью насоса 5 направляют в реактор 6. Смесь непрерывно упаривают при непрерывной подаче в раствор с помощью воздуходувки свежего воздуха, который необходим для регулирования температуры раствора и для окисления образующегося в результате окислительно-восстановительной реакции оксида азота (II) в диоксид. Парогазовую смесь, содержащую пары азотной и плавиковой кислот, направляют вначале в циклон 7 для отделения капель жидкости, затем с температурой 130-135 °С в холодильник 10, а после него на конденсацию в конденсатор 8 или на адсорбцию в адсорбер 9. В случае конденсации или адсорбции с использованием в качестве адсорбента активированного угля, парогазовую смесь охлаждают в холодильнике 10 до температур 105-110 °С и 120 °С, соответственно. Конденсатор 8 представляет собой кожухотрубный поверхностный теплообменный аппарат горизонтального типа, холодильник 10 – теплообменный пластинчато-трубчатый аппарат. В качестве охлаждающего агента использовали воду, температура которой колебалась в пределах 10-23 °С. Охлаждающую воду подавали в трубное пространство, а парогазовую смесь – в межтрубное пространство.

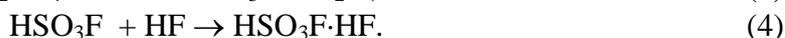
Десорбцию фтороводорода из фторида натрия осуществляли путем пропускания с помощью воздуходувки 11 через адсорбент нагретого до 300 °С воздуха. Воздух нагревали с помощью отходящих от реактора 6 дымовых газов в калорифере 12. Калорифер представляет собой пластинчато-трубчатый аппарат. Воздух движется в межтрубном пространстве, а теплоноситель – в трубном пространстве. Горячую газозвоздушную смесь вначале охлаждали в холодильнике 10, омываемого водой, а затем, для конденсации HF, пропускали через медный конденсатор 13, охлаждаемый смесью хлорида натрия и крошки льда до температуры – 10 °С. Жидкий HF собирали в медном приемнике 14, соединенном с хлоркальциевой трубкой.

Паровоздушная смесь, пройдя сквозь насадку адсорбционной колонки и освободившись от фтороводорода, поступает вначале в трубчатый холодильник 10, охлаждаемый водой, а затем в нижнюю часть абсорбционной (промывной) колонки 15. В холодильнике 10 происходит охлаждение газа от 110-120 °С до 20-25 °С, конденсация паров воды и образование некоторого количества разбавленной азотной кислоты. Из колонки 15 газы поступают в нижнюю часть второй абсорбционной колонки 16 для улавливания возможных проскоков диоксида азота, куда также, с помощью воздуходувки, направляется воздух. Азотная кислота из абсорберов 15 и 16 поступала самотеком в сборник 18, откуда с помощью насоса 5 подавалась в напорный бак 17. При достижении концентрации кислоты не менее 48 % она выводилась из цикла в сборник 19.

Упаренный раствор (кубовый остаток) из реактора 6 поступал в напорный бак 21, а оттуда самотеком через наклонную трубу – в кипящий слой реактора 22. На выходе из бака 21 сливная труба оборудована дозирующим вентилем.

Парогазовая смесь, выходящая из реактора 22, вначале очищается от пыли в циклоне 23, а затем поступает на конденсатор 24 (смонтированный совместно с теплообменным змеевиком для охлаждения парогазовой смеси до 270-275 °С), где пары конденсируются с образованием концентрированной серной кислоты и фильтром с нетканым ионообменным волокном для улавливания возможного проскока тумана серной кислоты.

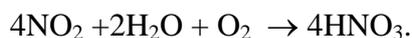
В результате исследований было установлено, что при смешивании ОТР в обычных условиях уже возникает окислительно-восстановительный процесс (2). Выделяющийся оксид азота поглощается раствором сульфата железа (II) FeSO₄ с образованием прочного комплекса нитрозила железа (II) [Fe(NO)SO₄]. В интервале температур от 80 до 95 °С интенсивность связывания Fe²⁺ в комплекс настолько увеличивается, что уменьшается реальный потенциал окислительно-восстановительной системы и вследствие этого процесс окисления идет очень медленно. Значительное влияние на повышение скорости процесса (2) и интенсивность разложения нитратов и фторидных соединений оказывает концентрация ионов H⁺ и температура в исходной смеси ОТР. С изменением концентрации серной кислоты от 8,9 до 30,2 % (мас.) и соответствующей температуры кипения растворов от 101,8 до 107,8 °С интенсивность извлечения азотной кислоты полностью согласуется с интенсивностью окисления ионов Fe²⁺, что является следствием разрушения комплекса FeNO²⁺. При концентрации серной кислоты в смеси ОТР 30,2% (мас.) и температуре раствора 107,8 °С в течение 1 ч ионы Fe²⁺ полностью окисляются и азотнокислые соли полностью разлагаются с выделением азотной кислоты в парогазовую фазу. В этих же условиях начинают разлагаться фторидные комплексы железа с образованием плавиковой кислоты. Однако в растворах серной кислоты она образует равновесия:



Процесс разложения фторсульфоновой кислоты при обычных условиях практически не происходит, однако повышение температуры до кипения раствора и барботаж воздуха резко увеличивают скорость разложения. При концентрации H₂SO₄ 21,7 % (мас.) (температура кипения раствора 104,8 °С) степень извлечения фтороводорода составляет для объемной скорости воздуха 160 ч⁻¹ – 3,5 %, а для 200 ч⁻¹ – 6,97 %. Фторидные комплексы железа начинают заметно разлагаться при концентрации H₂SO₄ 30,0 % (мас.) (температура кипения раствора 107,8 °С) и выделяются в течение 1 ч в парогазовую фазу при концентрации H₂SO₄ 54,1 % (мас.) и температуре кипения раствора 130,0 °С. При этой концентрации H₂SO₄ растворимость Fe₂(SO₄)₃ незначительна, что является причиной сдвига равновесия диссоциации фторидных комплексов в сторону образования F⁻-иона, его протонизации и выделения, при мощном барботаже раствора воздухом, в виде HF в парогазовую фазу. Практически полного разложения фторидных соединений и выделения HF в течение 10 мин. можно достичь при создании в растворе концентрации H₂SO₄ не менее 69,3 % (мас.) и температуре кипения раствора не менее 166 °С.

Для полной регенерации азотной кислоты из смеси ОТР важно вести окисление Fe²⁺ до Fe³⁺ с получением диоксида азота по равновесию (1), который с парами воды в присутствии кислорода воздуха образует молекулы азотной кислоты. Возможность протекания каждого из процессов (1) и (2) зависит от концентрации сульфата железа (II) и нитратов. В сильно разбавленных растворах идет процесс (2), в растворах с умеренной концентрацией солей (от 75 до 100 г/л) протекают оба процесса, в концентриро-

ванных растворах (более 100 г/л) преобладает равновесие (1). Барботирование воздуха через раствор способствует образованию большого количества пузырьков, которые насыщаются парами летучих кислот (HNO_3 , HF), металлоионами легирующих элементов и оксидом азота. Внутри пузырька оксид азота тесно соприкасается с кислородом воздуха и при температуре кипящего раствора в присутствии металлоионов, действующих как катализатор, полностью и практически мгновенно окисляется до диоксида азота, который в присутствии паров воды и кислорода превращается в азотную кислоту:



Барботаж раствора воздухом сказывается также на улучшении гидродинамического режима регенерации и способствует более быстрому и полному удалению паров азотной и плавиковой кислот из реакционной зоны в парогазовую фазу. Выделение азотной и плавиковой кислот в парогазовую фазу основано на значительной разности парциальных давлений паров плавиковой, азотной и серной кислот над их водными растворами. Концентрированные растворы серной кислоты имеют ничтожно малые значения парциальных давлений паров, в то время как парциальные давления паров плавиковой и азотной кислот достигают значительных величин [3].

Полно и практически мгновенно процессы окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , разложения нитратных и фторидных соединений с выделением соответствующих азотной и плавиковой кислот идут при концентрациях серной кислоты в смесях ОТР не менее 69,3 % (мас.), температуре раствора не ниже 165 °С (температуре кипения раствора), объемной скорости барботируемого воздуха 160-200 ч⁻¹ и насыщенной концентрации сульфата железа (II). Высокие концентрации серной кислоты и солей в смесях ОТР при температуре кипения раствора не ниже 165 °С создавали путем концентрирования упариванием соответствующих исходных смесей ОТР. В зависимости от концентрации серной кислоты в смесях степень упаривания составляла 4-20. Как было указано выше, в упариваемых смесях ОТР, кроме окислительно-восстановительных процессов, проходят реакции разложения нитратов металлов и фторидных соединений. Для полного разложения смесей ОТР, содержащих не более 10 % (мас.), их необходимо упаривать не менее, чем в 7 раз. Однако при таких степенях концентрирования раствор оказывается настолько густым и вязким, что непрерывная регенерация становится невозможной. После отгонки летучих кислот кубовый остаток приходилось каждый раз разбавлять водой до консистенции, позволяющей извлечь его из аппарата через сливную трубу. В связи с этим для непрерывного ведения процесса в ряде опытов к исходным сернокислотным ОТР перед смешиванием добавляли концентрированную (95,6 % (мас.)) серную кислоту в таком количестве, чтобы в смесях ОТР концентрация H_2SO_4 была не ниже 20 % (мас.). Приготовление смесей ОТР вели таким образом, чтобы количества нитрат-ионов и серной кислоты в смеси было достаточным для окисления сульфата железа (II) и разложения фторидных соединений. Избыток серной кислоты в смеси по отношению к ее стехиометрическому количеству по реакциям окислительно-восстановительного процесса и разложения фторидных соединений, позволял добавлять к смеси дополнительный объем азотно-плавиковокислотных ОТР; при этом соединения фтора и азота полностью разлагались с выделением фтороводорода и азотной кислоты. Как показали исследования, наиболее оптимальной в исходных сернокислотных ОТР является концентрация не ниже 50 % (мас.). Расчет смешиваемых объемов концентрированной серной кислоты и исходного сернокислотного ОТР производили по формуле:

$$V = V_1(C_2 - C_1)/(C_2 - C), \quad (5)$$

где V_1 – объем сернокислотного ОТР с концентрацией H_2SO_4 C_1 , м³/ч; V_2 – объем концентрированной серной кислоты с концентрацией C_2 , приливаемой к сернокислотному ОТР, м³/ч; V – объем сернокислотного ОТР, который необходимо получить, равный $V_1 + V_2$, м³/ч; C_1 – концентрация серной кислоты в исходном растворе, моль/л; C_2 – концентрация концентрированной серной кислоты, моль/л.

Концентрацию сульфата железа (II) рассчитывали по формуле:

$$C_{FeSO_4} = C_3 \cdot V_1 / V, \quad (6)$$

где C_{FeSO_4} – концентрация сульфата железа (II) в приготовленном сернокислотном ОТР, моль/л; C_3 – концентрация сульфата железа (II) в исходном сернокислотном ОТР, моль/л.

Минимальный объем азотно-плавиковоокислотного ОТР, необходимого для окисления сульфата железа (II), содержащегося в единице объема сернокислотного ОТР, рассчитывали по формуле:

$$V_3 = V_2 \cdot C_5 / (3C_4 + C_5). \quad (7)$$

Минимальное количество кислоты, необходимое для окисления сульфата железа (II) в единице объема сернокислотного ОТР и разложения фторидных соединений в исходном объеме азотно-плавиковоокислотного ОТР рассчитывали, соответственно, по формулам:

$$C_{H_2SO_4(1)} = 2C_4 \frac{V_3}{V_4}, \quad C_{H_2SO_4(2)} = \frac{C_{F(i)}}{2} \cdot \frac{V_3}{V_4}. \quad (8)$$

Дополнительный объем азотно-плавиковоокислотного ОТР вычисляли по формуле:

$$V_5 = 2V_4 \frac{C_{H_2SO_4(изб)}}{C_4 + C_{F(2)}}, \quad (9)$$

где V_4 – объем исходного сернокислотного ОТР, равный 1, м³/ч; V_5 – дополнительный объем азотно-плавиковоокислотного ОТР, идущий на избыток серной кислоты в смеси ОТР, м³/ч; $(V_3 + V_5)$ – максимальный объем азотно-плавиковоокислотного ОТР на единицу объема сернокислотного ОТР, м³/ч; C_4 – концентрация NO_3^- -иона в исходном азотно-плавиковоокислотном ОТР, моль/л; C_5 – концентрация Fe^{2+} -иона в исходном сернокислотном ОТР, моль/л; $C_{H_2SO_4(1)}$ – количество серной кислоты, содержащейся в единице объема сернокислотного ОТР и необходимой для окисления железа (II), также содержащегося в единице объема сернокислотного ОТР, моль/л; $C_{H_2SO_4(2)}$ – количество серной кислоты, содержащейся в единице объема сернокислотного ОТР и необходимой для разложения фторидных соединений, содержащихся в минимальном объеме азотно-плавиковоокислотного ОТР, моль/л; $C_{H_2SO_4(изб)}$ – избыток серной кислоты, содержащейся в единице объема сернокислотного ОТР, моль/л; $C_{F(i)}$ – концентрация фторид-иона (связанного), содержащегося в минимальном объеме азотно-плавиковоокислотного ОТР, моль/л; $C_{F(2)}$ – концентрация фторид-иона в дополнительном объеме азотно-плавиковоокислотного ОТР, моль/л;

$$C_{H_2SO_4(изб)} = C_{H_2SO_4(исх)} - C_{H_2SO_4(1)} - C_{H_2SO_4(2)}, \quad (10)$$

где $C_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{общ})}$ – общее содержание серной кислоты в единице объема сернокислотного ОТР, моль/л.

В опытах, согласно расчетам, смеси ОТР готовили в соотношении от 0,145 до 5,604 м³ азотно-плавиковокислотных ОТР на 1 м³ сернокислотных ОТР. Оптимальное объемное соотношение смешиваемых растворов составило 1-2 м³ азотно-плавиковокислотных ОТР на 1 м³ сернокислотных ОТР. При таком соотношении количество нитрат-ионов и серной кислоты в смеси является достаточным для окисления сульфата железа (II) в сульфат железа (III) и разложения нитратных и фторидных соединений.

В работе были проведены опыты как по совместному, так и по селективному выделению азотной и плавиковой кислоты из парогазовой смеси. В первом случае парогазовую смесь вначале охлаждали в холодильнике до температуры 105-110 °С, а затем – в конденсаторе при температуре не выше 85 °С. При этом пары азотной и плавиковой кислот конденсировались с образованием раствора смеси кислот состава 6 - 17% HNO₃ и 2-8% HF. Такие растворы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к травильным растворам (оптимальный их состав следующий: 8% HNO₃ + 2% HF и 12 % HNO₃ + 4% HF), и они могут целиком использоваться при травлении легированных сталей. Степень регенерации кислот при их совместной конденсации составила: для HNO₃ – 98,9-99,6 %; для HF – 99,7-99,9%.

В случае селективного выделения кислот парогазовую смесь вначале охлаждали до 120 °С, а затем путем адсорбции фторидом натрия или активированным углем выделяли из нее фтороводород. Улавливание из газовой смеси фтороводорода активированным углем было практически полным. Адсорбент после насыщения фтороводородом промывали водой до получения раствора плавиковой кислоты с концентрацией не менее 70 %(мас.). После чего насадка адсорбера продувалась горячим (температурой 300 °С) воздухом, и процесс улавливания возобновлялся. Время насыщения адсорбента фтороводородом рассчитывали по формуле [4]:

$$\tau = 20A/V \cdot m, \quad (11)$$

где τ – время пропускания газовой смеси, содержащей HF, от начала до момента обесцвечивания водного раствора метилоранжа, мин; A – динамическая активность адсорбента, ммоль на 1 г адсорбента (для активированного угля АГ-3 она составила 183 ммоль/г адсорбента); V – расход газовой смеси нм³/ч; m – масса адсорбента, кг.

Представлялось целесообразным улавливание и выделение фтороводорода в чистом (жидком) виде без примеси влаги. В качестве адсорбента использовали фторид натрия, который по своим свойствам наиболее подходил для условий термической регенерации ОТР. Перед использованием NaF готовили по следующей методике. Сухой порошок соли насыщали сухим чистым фтороводородом, затем прессовали в таблетки высотой 3-5 мм и диаметром 2-8 мм. Таблетки прокаливали при температуре 350 °С с целью удаления из них HF и, уже в виде пористых гранул использовали в качестве адсорбента. Оптимальная высота слоя составила 115 мм. Сорбционная емкость адсорбента составила 0,476 кг HF на 1 кг NaF. Время насыщения рассчитывали по формуле (11), где A в данном случае – сорбционная емкость адсорбента. Степень улавливания HF составила 99,4-99,7 %. Десорбцию адсорбента после его насыщения HF производили с помощью нагретого до 300 °С воздуха. Расход воздуха на продувку составлял 1,0 нм³/ч. HF извлекали из газовой смеси путем конденсации при температуре (-) 10 °С, при этом получали чистый, не содержащий влаги, жидкий фтороводород.

Парогазовую смесь, содержащую HNO_3 , после выхода из адсорбера охлаждали до температуры 25-30 °С, а затем абсорбировали слабым раствором HNO_3 . Регенерируемая HNO_3 , после нескольких (от 5 до 8) циклов содержала около 48 % (мас.) HNO_3 .

Как было показано выше, в результате окислительно-восстановительных процессов и разложения нитратов и фторидных комплексов сульфат, нитрат железа (II) и его фторидные комплексы переходят в сульфат железа (III). При концентрации серной кислоты в упариваемых смесях не ниже 70 % и температуре кипения раствора не менее 166 °С растворимость $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ очень мала (не более 0,1 %), вследствие чего он переходит в осадок без образования кристаллогидратов.

Процесс разложения (пирогидролиз) кубового остатка изучали в интервале 600-880 °С в реакторе с кипящим слоем. При температуре 450-600 °С происходило испарение воды и серной кислоты без заметного разложения сульфатов металлов. В интервале 600-800 °С степень разложения составила 62-75 %. Однако скорость разложения была очень низка: время пребывания массы в кипящем слое составляло от 2 до 4 часов. Процессы испарения воды, серной кислоты и пирогидролиз сульфатов металлов (степень гидролиза 99,5-99,8 %) совмещали при перегреве паров на 250-260 °С (оптимальная рабочая температура в кипящем слое 850-860 °С). Только при этих условиях возможен непрерывный полный и практически мгновенный процесс термического разложения кубового остатка с получением паров серной кислоты и оксидов металлов:



В качестве исходного кипящего слоя использовали гранулы оксида железа со средним диаметром 0,5 мм. В результате пирогидролиза образовывались частицы оксида железа и небольшие примеси оксидов легирующих металлов, размер основной массы (до 95 %) которых составлял 0,4-0,6 мм. Крупные частицы постоянно удалялись, а мелкие увлекались теплоносителем (оптимальный расход теплоносителя 3,5-4,0 м³/кг упаренного раствора) навстречу рассредоточенному потоку падающей суспензии, частицы которой увлекали пыль в кипящий слой. Горячие отходящие газы, содержащие пары серной кислоты, перегретый водяной пар, продукты сгорания топлива и небольшое количество пыли (0,02-0,05 г/м³), которая в циклоне отделялась от газа и возвращалась в кипящий слой, предварительно охлажденные в теплообменном змеевике до 270-275 °С, направляли в трубчатый конденсатор для конденсации паров серной кислоты. Парогазовую смесь пропускали через трубное пространство (внутренний диаметр трубок 7-8 мм), а охлаждающий агент, холодный воздух, в межтрубное пространство. Для улавливания возможных проскоков тумана серной кислоты на выходе из конденсатора был установлен фильтр с нетканым ионообменным волокном ВИОН АС-1. Степень регенерации серной кислоты достигала 99,6 %; концентрация ее в растворе составила 98,3 % (мас.).

Оксид железа удаляли из реактора с кипящим слоем в виде сферических гранул (диаметром 0,5-0,6 мм, кажущаяся плотность 3,3-3,5 т/м³, прочность 4500-6000 Н/гранулу). Низкое содержание примесей (до 0,5 %) дает возможность использовать оксид железа в электронной промышленности.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать новую эффективную технологию безотходной термической регенерации серноокислотных и азотно-плавиковоокислотных ОТР [5], которая заключается в следующем. Исходные серноокислотные ОТР доукрепляют концентрированной серной кислотой до ее концентрации в ОТР не ниже 50 % (мас.), смешивают ОТР (1-2 м³ азотно-плавиковоокислотных на 1 м³ серноокислотных), смесь концентрируют упариванием до содержания в ней серной кис-

лоты не ниже 70 % (мас.) и дальнейшим упариванием при температуре кипения раствора 166 °С (при непрерывной подаче исходной смеси и отводе упаренного раствора) в аппарате контактного типа (например, котле Паулинга), получают раствор смеси кислот конденсацией их паров; проводят пирогидролиз окисленной массы (кубового остатка) при температуре 850-860 °С в реакторе с кипящим слоем с получением гранулированного оксида железа и 98,3 % -ного раствора серной кислоты конденсацией ее паров. Рациональное использование технологии возможно на тех предприятиях черной металлургии и машиностроительной промышленности, где организовано непрерывное травление углеродистых сталей в проходных ваннах серной кислотой и легированных сталей азотной или смесью азотной и плавиковой кислот.

Литература

1. Ульянов В.П., Жилина Н.И., Злобин А.Г. и др.// Черная металлургия. Бюл. НТИ.1983.-№ 17. – с.38-46.
2. Ульянов В.П., Булавин В.И. Исследование процесса термической регенерации кислот из смеси азотно –плавиковокислотных и сернокислотных отработанных травильных растворов. – Тезисы докладов 3-го Международного Конгресса по управлению отходами “Вэйст – Тэк – 2003. –М.,2003. –с.196-199.
3. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. –Л.:Химия. 1965.– 1008 с.
4. В.П. Ульянов, В.И. Булавин. Термическая регенерация кислот из отработанного сернокислотного раствора, содержащего фториды. Интегрированные технологии и энергосбережение // Ежеквартальный научно- практический журнал, 2002. – № 4. –с.3- 8.
5. Ульянов В.П., Булавин В.И., Дорофеев Е.В. Безотходная термическая регенерация отработанных травильных растворов с получением товарных продуктов. Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов // Сборник научных статей к XII Международной научно-практической конференции / Укр ГНТЦ “ЭНЕРГОСТАЛЬ”. – Харьков: Райдер, 2004. – с.153-155.

УДК:621.794.48/436/

Ульянов В.П., Булавин В.И., Ульянова И.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ КИСЛОТ ІЗ СУМІШІ АЗОТНО-ПЛАВИКОВОКИСЛОТНИХ ТА СІРЧАНОКИСЛОТНИХ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

В дослідних умовах вивчено процес термічної регенерації кислот із суміші азотно-плавиковокислотних та сірчанокислотних відпрацьованих травильних розчинів. Досліджені вплив температури, об'ємної швидкості повітря, яке барботується, концентрації реагуючих компонентів киплячих розчинів на ступінь окиснення заліза і ступінь добування кислот; умови одержання сірчаної кислоти шляхом пірогидролізу випареного розчину. На підставі результатів дослідження розроблено технологію повної регенерації кислот, а також утилізації інших продуктів регенерації.