

УДК 661.487:621.365

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФЛЮОРИТА В БАРАБАННОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

С.Н. Кладиев, В.П. Пищулин, Ю.В. Трухин, Ю.Н. Дементьев*

Северский государственный технологический институт

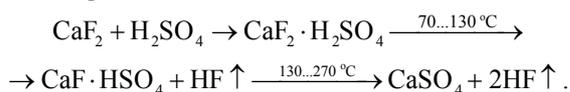
E-mail: kladiev@ssti.ru

*Томский политехнический университет

E-mail: epatpu@mail2000.ru

Изучен процесс получения безводного фтороводорода термическим разложением плавикового шпата CaF_2 серной кислотой и предложена регрессионная модель технологического процесса. Результаты исследования использованы в промышленных технологических установках с барабанными вращающимися печами и шнековыми питателями. Достигнут оптимальный режим получения безводного фтороводорода с минимальным содержанием остаточной серной кислоты.

Основное количество HF получают сернокислотным разложением плавикового шпата CaF_2 в барабанных вращающихся печах с наружным обогревом с последующей очисткой реакционного газа в промывной колонне, охлаждением его и конденсацией HF, ректификационной очисткой конденсата с получением HF высокой чистоты [1]. Основной процесс сернокислотного разложения плавикового шпата происходит в соответствии со схемой:



Содержащиеся в плавиковом шпате примеси: карбонаты кальция, сульфиды кальция и свинца, диоксид кремния и другие, приводят к увеличению расхода серной кислоты, снижению выхода и уменьшению концентрации HF в реакционном газе. Наиболее концентрированный по HF реакционный газ получается в барабанных вращающихся печах с косвенным электрическим обогревом. Процесс характеризуется низкой степенью реагирования плавикового шпата до 98,5...99,0 %, повышенным расходом серной кислоты, большой длительностью процесса [1].

Управления процессом сернокислотного разложения плавикового шпата в производстве безводного HF сводится к минимизации остаточного содержания фторида кальция в отвале при соблюдении наложенных ограничений на переменные процесса. Таким образом, задача построения статистического математического описания состоит в нахождении зависимости показателя остаточного содержания фторида кальция в отвале от входных переменных процесса. В связи с тем, что на температуру реакционного газа на выходе из печи и содержание в отвале серной кислоты наложены ограничения, при нахождении оптимальных значений входных переменных необходимо, чтобы эти ограничения тоже выполнялись. Для этого требуется разработка математических уравнений, связывающих значения содержания серной кислоты в отвале и температуры реакционного газа со значениями входных переменных процесса.

Для интенсификации процесса получения HF предложено:

- повысить температуру в первой зоне греющей камеры;
- осуществить предварительный нагрев серной кислоты;
- обеспечить возврат отвального гипса в голову процесса;
- добавить HF в рабочую смесь кислот (до 8,5...10,0 мол. %);
- применить поверхностно-активные вещества (до 0,02...0,04 % от количества серной кислоты);
- использовать прямой электрический нагрев реакционной массы плавикового шпата и рабочей смеси кислот [2].

Важную роль на процесс сернокислотного разложения плавикового шпата оказывает температура процесса.

Для создания малоотходной и энергосберегающей технологии разработано устройство непрерывного измерения температуры реакционной массы по длине барабана внутри него. Разработан способ получения фтороводорода, позволяющий сократить продолжительность процесса, теплообменный аппарат (рисунок), обеспечивающий повышение точности управления, и специальное устройство, уменьшающее инерционность процесса сернокислотного разложения за счет быстрого прогревания реакционной массы до 70...100 °С и ее перехода в сыпучее состояние.

Регрессионная модель сернокислотного разложения плавикового шпата

Из анализа данных, полученных в результате исследования процесса термического сернокислотного разложения плавикового шпата, в качестве входных переменных были выбраны следующие технологические факторы, имеющие наибольшую степень влияния на производительность печи:

Входные переменные процесса: G_{CaF_2} – массовый расход CaF_2 ; $C_{\text{HF}}/C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – отношение массового расхода HF к массовому расходу серной кислоты рабочей смеси кислот; $G_{\text{HF}}/G_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – отношение массового расхода в рабочей смеси кислот серной кислоты

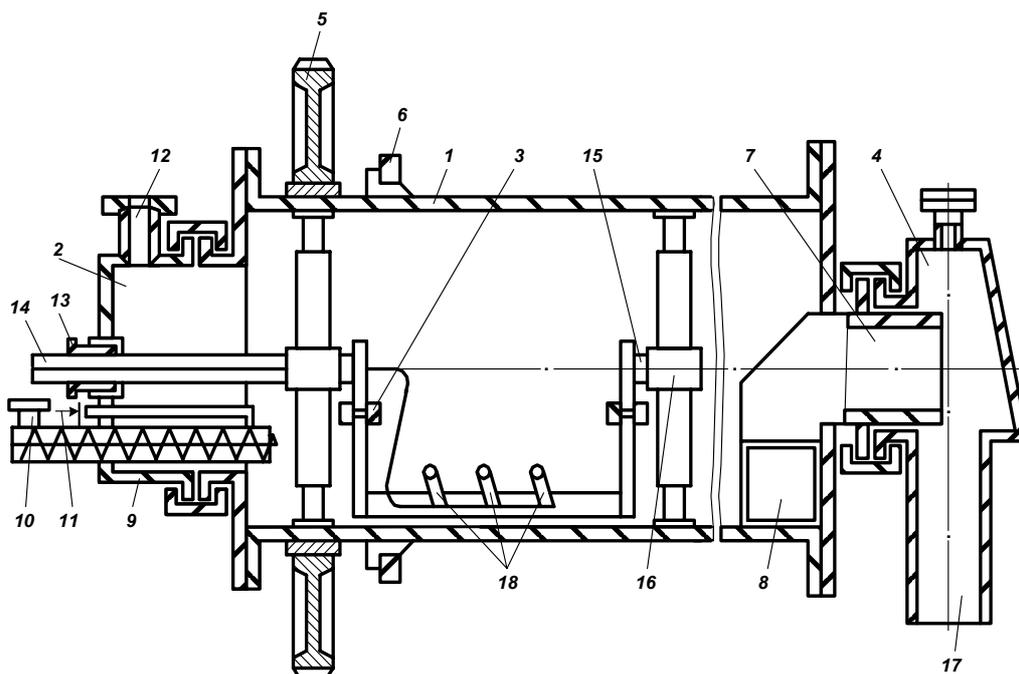


Рисунок. Тепломассообменный аппарат для сернокислотного разложения плавикового шпата: 1) барабан; 2) передняя загрузочная головка; 3) перемешивающее устройство; 4) задняя разгрузочная головка; 5) венцовая шестерня; 6) бандаж; 7) транспортная труба; 8) улитка; 9) шнек-питатель; 10) штуцер загрузки плавикового шпата; 11) штуцер подачи серной кислоты; 12) штуцер удаления газообразных продуктов; 13) сальниковое уплотнение; 14) защитная труба для вывода соединительных проводов; 15) ось регулируемой стойки; 16) бобышка подвижной опоры; 17) патрубок задней разгрузочной головки; 18) электроды с термочувствительными элементами

к массовому расходу плавикового шпата; t_{1zp} , t_{2zp} , t_{3zp} – температура в первой, второй и третьей зоне греющей камеры.

Выходные переменные процесса: x_{CaF_2} – содержание фторида кальция в отвале; $x_{H_2SO_4}$ – содержание в отвале серной кислоты; t_{zp} – температура реакционного газа на выходе из печи; t_1 , t_2 , t_3 – температура реакционной массы в первой, второй и третьей зоне обжига печи.

В качестве регрессионной модели, отображающей зависимость между регулируемыми параметрами и регулирующими воздействиями, входными и режимными параметрами используется совокупность уравнений.

$$x_{H_2SO_4} = 5,2 + 0,3 \cdot G_{CaF_2} - 65,5 \cdot \frac{C_{HF}}{C_{H_2SO_4}} + 11,7 \cdot \frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} + 0,03 \cdot t_1 + 0,006 \cdot (G_{CaF_2})^2 - 32,1 \cdot \left(\frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} \right)^2 + 0,003 \cdot t_2^2 + 0,009 \cdot t_2 \cdot G_{CaF_2} - 18,8 \cdot t_2 \cdot \frac{C_{HF}}{C_{H_2SO_4}} - 1,1 \cdot t_1 \cdot \frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} + 0,14 \cdot t_2 \cdot \frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}};$$

$$t_{pz} = 152,1 - 169,3 \cdot \frac{C_{HF}}{C_{H_2SO_4}} - 31,5 \cdot \frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} + 0,18 \cdot t_2 + 0,05 \cdot t_3 + 0,02 \cdot G_{CaF_2} + 212,2 \cdot \left(\frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} \right)^2 + 0,07 \cdot t_1 \cdot G_{CaF_2} +$$

$$+ 3,7 \cdot G_{CaF_2} \cdot \frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} + 0,01 \cdot t_1 \cdot G_{CaF_2} - 30,3 \cdot t_1 \cdot \frac{C_{HF}}{C_{H_2SO_4}} - 39,9 \cdot t_2 \cdot \frac{C_{HF}}{C_{H_2SO_4}} + 24,5 \cdot t_3 \cdot \frac{C_{HF}}{C_{H_2SO_4}} - 7,9 \cdot t_2 \cdot \frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}};$$

$$= 1,1 + 0,02 \cdot G_{CaF_2} + 0,29 \cdot \frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} - 0,01(G_{CaF_2})^2 - 4,7 \cdot \left(\frac{G_{H_2SO_4}}{G_{CaF_2}} \right)^2 + 1,0003 \cdot t_2^2 + 0,0004 \cdot t_3^2 + 0,001 \cdot t_1 \cdot G_{CaF_2} - 0,06 \cdot t_2 \cdot \frac{C_{HF}}{C_{H_2SO_4}};$$

Регрессионные уравнения устанавливают зависимость между температурой реакционного газа, остаточным содержанием серной кислоты и фторида кальция в отвале, расходами плавикового шпата и смеси кислот, температурами реакционной массы в зонах нагрева и концентрациями фтороводорода и серной кислоты в смеси кислот.

Ограничения наложены на: массовые расходы входных потоков; режимные параметры; температуру реакционного газа; остаточное содержание фторида кальция в отвале, а также характеристики состава входных потоков.

При выполнении условий ограничения на:

– массовые расходы входных потоков, кг/с

$$G_{CaF_2} = 0,21 \dots 0,29; \quad G_{H_2SO_4} = 0,22 \dots 0,40;$$

– режимные параметры печи, °С

$$t_1 = 50 \dots 100; \quad t_2 = 140 \dots 210; \quad t_3 = 210 \dots 270;$$

$$t_{1zp} = 560 \dots 580; \quad t_{2zp} = 570 \dots 600; \quad t_{3zp} = 460 \dots 560;$$

- температуру реакционного газа, °С
 $t_{pc} = 160...190$;
- остаточное содержание фторида кальция и серной кислоты в отвале, мас. доли
 $x_{CaF_2} = 0,002...0,02$; $x_{H_2SO_4} = 0,005...0,015$;
- характеристики состава входных потоков, мас. доли
 $C_{HF} = 0,068...0,089$;
 $C_{CaF_2} = 0,95...0,96$;
 $C_{H_2SO_4} = 0,89...0,92$,

возможно приготовление оптимальной по составу рабочей смеси кислот:

$$H_2SO_4 - 89,50...91,44 \%;$$

$$HF - 8,32...9,56 \%;$$

$$H_2O - 0,24...0,50 \%.$$

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. Исследование кинетики термической переработки фторсернокислых растворов / Пищулин В.П., Гришин С.Н., Зарипова Л.Ф.; Томский политехнический ин-т. – Томск, 1988. – 23 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 22.06.1988, № 758 хп – Д88.

При этом в производстве фтороводорода на печах с внешним электрическим обогревом степень термического разложения флюорита достигает 99,1...99,3 % при одновременном снижении содержания серной кислоты в отвальном гипсе до 4,0...9,0 % и уменьшении расходных коэффициентов по флюориту сорта ФФ95А до 2,17...2,20 т, а также серной кислоты в пересчете на моногидрат 3,0 т на 1,0 т фтороводорода [3].

Выводы

Проведены промышленные исследования процесса получения фтороводорода в барабанных вращающихся печах. Получены регрессионные уравнения, пригодные для автоматизированного управления процессом. Установлены оптимальные условия процесса получения фтороводорода, обеспечивающие степень разложения флюорита 99,1...99,3 %.

3. Kerbel V.M., Pishchulin V.P., Kladiev S.N. Digital control algorithm of the chemical engineering plant for production of anhydrous hydrogen fluoride // The 4th Intern. Conf. for conveying and handling of particulate solids. – Budapest, 2003. – P. 2.35–2.37.

УДК 661.879:621.039.54

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В БАРАБАННОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

В.П. Пищулин, В.Н. Брендаков

Северский государственный технологический институт
 E-mail: bvn@ssti.ru

Рассмотрены вопросы, связанные с созданием математической модели процесса термического разложения полиуратов аммония. Путем сделанных допущений получена система уравнений, описывающая замкнутый цикл основных процессов, происходящих в барабанной вращающейся печи. Представлен алгоритм расчета температуры и степени термического разложения полиуратов аммония, который позволяет проводить оптимизацию параметров и режимов работы барабанной вращающейся печи на основе методов математического моделирования.

Одним из основных промышленных методов производства оксидов урана является метод химической денитрации уранилнитрата. Поэтому исследование процесса термического разложения полиуратов аммония имеет большое практическое значение. Одним из ключевых конструктивных элементов такой технологии является барабанная вращающаяся печь. Термическая диссоциация полиуратов аммония является весьма сложным процессом, и вследствие этого, несмотря на многочисленные данные о таком процессе, до сих пор не существует общепринятых закономерностей, описывающих его.

Во-первых, различные данные имеют противоречивый характер, и, во-вторых, реальный экспе-

римент связан с большой стоимостью и высокой сложностью его выполнения. Исходя из этого, становится оправданным использование методов математического моделирования, достоверно описывающих реальные процессы, происходящие в барабанной вращающейся печи. Создаваемые модели могут быть использованы для проведения численных экспериментов, позволяющих решить задачи по оптимизации режимно-геометрических параметров самого устройства и выявлять факторы, оказывающие существенное влияние на процесс прокаливания полиуратов аммония.

Ввиду большой сложности описания математически точно всех процессов, протекающих в бара-