

УДК 66.066: 621.78.063: 661.487"25

DOI: 10.15372/KhUR20170501

Дистилляционная отгонка HF из кислых фторидно-сульфатных растворов

М. Л. БЕЛИКОВ, В. И. ИВАНЕНКО, Э. П. ЛОКШИН, Т. А. СЕДНЕВА

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН,
Апатиты, Россия

E-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

(Поступила 24.01.17; после доработки 25.05.17)

Аннотация

Проведена дистилляционная отгонка HF из модельных и технологических кислых фторидно-сульфатных растворов. Определены и предложены условия наиболее полной отгонки фтороводородной кислоты из фторидно-сернокислых растворов. Показано, что в модельных растворах, содержащих фтороводородную и серную кислоты, в больших количествах образуется фторсульфоновая кислота. При этом с повышением концентраций кислот возрастает степень их взаимодействия с образованием HSO_3F . Увеличение температуры нагрева смеси приводит к заметному повышению кислотности, что обусловлено снижением содержания HSO_3F . Установлено, что чем больше концентрация кислот (особенно серной), тем выше температуры нагрева, необходимые для разложения HSO_3F . Показано, что на степень отгонки HF существенное влияние может оказывать образование фторсульфоновой кислоты. Приведен расчет энергетических и экономических затрат при переработке 1 м^3 технологического кислого фторидно-сульфатного раствора с учетом исходной концентрации HF, равной 78 г/л. Учитывая регенерацию серной кислоты и исключив расход извести на ее нейтрализацию, расходы на энергию для переработки 1 м^3 технологического кислого фторидно-сульфатного раствора (при нагревании до $140 \text{ }^\circ\text{C}$) не превышают 4500 руб. Полученные данные объясняют повышенную растворимость фторидов лантаноидов по сравнению с их растворимостью в одноосновных кислотах, о чем упоминалось в ряде работ. Также получили объяснения и наши более ранние наблюдения снижения концентрации фтора, определяемого потенциометрическим титрованием, относительно исходно введенного при коррекции pH серной кислотой, в отличие от коррекции азотной или соляной кислотами.

Ключевые слова: фтороводородная кислота, фторидно-сульфатные растворы, фторсульфоновая кислота, отгонка

ВВЕДЕНИЕ

При комплексной переработке редкоземельных концентратов, содержащих титан, ниобий и тантал, по сернокислотной технологии на стадии экстракции в больших объемах образуются фторидно-сернокислые растворы [1]. Также растворы образуются и при фторидно-сернокислотной переработке колумбита или танталита после экстракционного выделения ниобия и тантала [2–4]. Полученные растворы нейтрализуют известью, анионы SO_4^{2-} и F^-

осаждают в виде CaSO_4 и CaF_2 и отправляют на захоронение [2–4].

Актуальность выделения из фторидно-сернокислых растворов фтороводородной кислоты и использование ее в обороте очевидна и обусловлена не только экологической целесообразностью, но и существенными экономическими выгодами. Так, например, стоимость 40 % технической фтороводородной кислоты примерно равна 55 руб./кг, стоимость технической серной кислоты – 5–11 руб./кг [5].

Отгонка фтора из образующихся фторидно-сернокислых растворов с использованием диоксида кремния позволяет извлечь почти 97 % фтора в виде SiF_4 [6]. Однако классические методы дистилляции фтора в виде SiF_4 сопряжены с громоздкостью аппаратного оформления процесса и значительными временными затратами [7]. Кроме того, фтор необходимо переводить из формы SiF_4 в форму HF , что требует введения дополнительных стадий на производстве.

Казалось бы, проблему можно решить прямой отгонкой HF из подобных растворов. Однако при отгонке HF из фторидно-сульфатных растворов в них образуется фторсульфовая кислота (HSO_3F). Ранее (например, [6]) этот факт не принимался во внимание, но он может затруднять отгонку фтора и сернокислых растворов.

Таким образом, до сих пор нет единого и исчерпывающего представления о процессах взаимодействия и условиях дистилляционной отгонки компонентов из фторидно-сернокислых растворов.

Известно [8], что фторсульфовую кислоту в промышленности получают взаимодействием SO_3 с HF . Ее также можно получить следующими способами: перегонка смеси KHF_2 , NH_4F или CaF_2 и олеума; перегонка смеси фторсульфонатов и концентрированной серной кислоты; введение хлорсульфоновой кислоты в жидкий фтористый водород [8].

Образование HSO_3F возможно и в более мягких условиях. Так, согласно [9], при смешении концентрированной серной и ~37 %-й фтороводородной кислот образуются значительные количества фторсульфоновой кислоты.

Увеличение содержания H_2SO_4 в системе $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ способствует образованию HSO_3F . В то же время с увеличением содержания HF и H_2O в смеси более 0.2 и 1.0 моль/л соответственно количество HSO_3F в растворе уменьшается и стремится к нулю (рис. 1).

Авторы [10] полагают, что разложение CaF_2 серной кислотой при температурах 85, 95 или 100 °C приводит к образованию фторсульфоновой кислоты, тогда как в интервале температур 105–145 °C может проходить достаточно быстрое и почти полное разложение HSO_3F .

Для растворов с одинаковыми исходными концентрациями фтороводородной кислоты увеличение концентрации серной кислоты приводит к снижению парциального давления

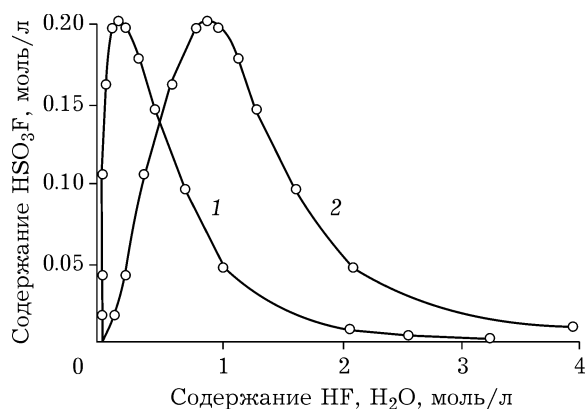


Рис. 1. Влияние содержания HF (1) и H_2O (2) в системе $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ на образование фторсульфоновой кислоты [9]. Содержание H_2SO_4 1 моль/л, $T = 24$ °C.

пара HF над раствором. Этот факт объясняется образованием фторсульфоновой кислоты, которая более устойчива в концентрированных растворах серной кислоты [11].

Общее давление пара над растворами в системе $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ возрастает с повышением температуры и увеличением содержания HF в исходной смеси, а при равном содержании фтороводорода в исходном растворе увеличение содержания воды и уменьшение содержания серной кислоты в жидкой фазе способствуют повышению общей упругости пара [12].

В то же время, в работе [8] утверждается, что фторсульфоновая кислота устойчива при температурах до 163 °C, а температура кипения HSO_3F равна 162.6 °C.

В работе [13] отгонку фтороводородной кислоты проводили из рафината, полученного после экстракции ниобия и тантала, упаривания кислого фторидного раствора до концентрации фторид-ионов 300 г/л и укрепления его концентрированной (92 %) серной кислотой до достижения концентрации по H_2SO_4 1000–1100 г/л. Температуру процесса поддерживали в пределах 110–120 °C. В результате отгонки из рафината выделено порядка 90 % фтороводородной кислоты. Содержание сульфат-ионов в дистилляте не указано. Кубовый остаток направлялся на выкристаллизацию сульфата титанила моногидрата путем нагрева острым паром до температуры 140–150 °C, оставшийся маточник содержал концентрированную серную кислоту (1200–1300 г/л) и остаток HF (10 %). Недостатком данного способа является необходимость предварительного упар-

ривания рафината. Авторы [13] не привели причин неполной отгонки HF из упаренного рафината с высоким содержанием HF и H₂SO₄.

Цель работы – изучение возможности и условий полной дистилляционной отгонки фтороводородной кислоты из фторидно-сернокислых растворов.

В рамках поставленной цели изучено влияние концентрации кислот (HF и H₂SO₄) и температуры на образование фторсульфоновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования зависимости образования фторсульфоновой кислоты от концентрации компонентов и температуры готовили смесь растворов кислот с расчетным содержанием HF и H₂SO₄.

Соотношение концентраций кислот в модельных растворах соответствует их соотношению в наиболее используемых технологических растворах. В качестве исходных реагентов выбраны фтороводородная (45 мас. %) и серная (93 мас. %) кислоты квалификации “х. ч.”. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Приготовленные растворы содержали одновременно обе кислоты в количестве 0.8–6 моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе приготовления растворов смешиванием исходных реагентов, содержащих расчетные концентрации кислот, температура растворов повышалась в зависимости от концентрации кислот в приготовляемых смесях.

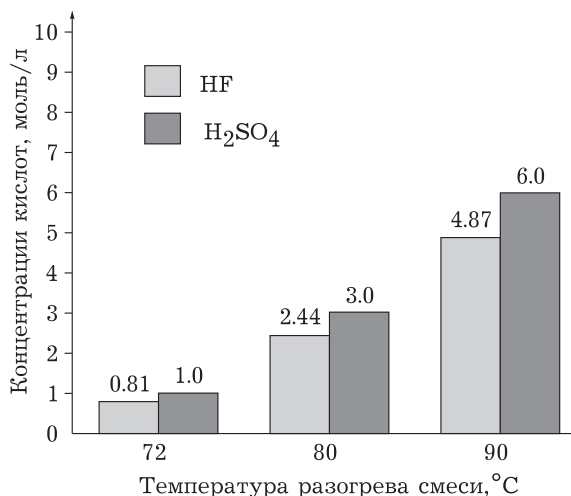


Рис. 2. Зависимость температуры разогрева смеси от концентрации смешиваемых кислот (HF и H₂SO₄).

После охлаждения общий объем раствора соответствовал сумме объемов слитых растворов. Сразу после приготовления рабочих растворов и их охлаждения до 20 °С определяли концентрацию кислот титрованием (по индикатору “метилвый оранжевый”). Эти растворы нагревали до 110–120 °С, а затем также титровали. Результаты представлены в табл. 1.

Образование фторсульфоновой кислоты

Видно, что при сливании кислот в зависимости от их концентрации в растворах происходит разогрев до 72–90 °С (рис. 2). При этом определяемые после остывания до 20 °С концентрации кислот для всех приготовленных рабочих растворов ниже их расчетных значений, т. е. наблюдается снижение кислотности (С_{Н+}).

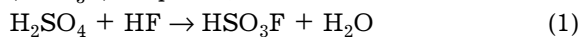
Наблюдаемое расхождение расчетных и фактических значений кислотности получен-

ТАБЛИЦА 1

Результаты титрования растворов кислот HF и H₂SO₄

Растворы	Расчетная концентрация в смеси, моль/л		Общая расчетная С _{Н+} в смеси, г-экв/л	Температура предварительного нагревания, °С	Общая фактическая С _{Н+} в смеси, г-экв/л	Снижение кислотности, г-экв/л
	HF	H ₂ SO ₄				
1	0.81	1	2.81	72	2.70	0.11
				110	2.81	0
2	2.44	3	8.44	80	7.79	0.65
				110	7.93	0.51
3	4.87	6	16.87	90	16.30	0.57
				110	15.79	1.08

ных фторидно-сернокислых растворов связано с образованием фторсульфоновой кислоты (HSO_3F) по реакции



Согласно реакции (1), эквимольное взаимодействие HF и H_2SO_4 с образованием фторсульфоновой кислоты приводит к уменьшению концентрации ионов водорода в 3 раза, т. е. убыль кислотности при образовании x моль HSO_3F составляет $2x$ моль.

При концентрации серной кислоты во фторидно-сернокислым растворе менее 4 моль/л нагревание до температуры 110°C способствует снижению концентрации HSO_3F , которая полностью или частично разлагается на соответствующие исходные (HF и H_2SO_4) компоненты, что приводит к заметному увеличению кислотности растворов (см. табл. 1).

В отличие от первых двух растворов для раствора № 3 (см. табл. 1) с существенно большей исходной концентрацией серной кислоты кислотность снижается, что указывает на образование в этом интервале температур $90\text{--}110^\circ\text{C}$ дополнительного количества HSO_3F .

При повышении содержания воды в растворе и температуре его нагрева интенсифицируются процессы гидролиза, что приводит к разрушению фторсульфоновой кислоты. Повышение концентрации серной кислоты, на-

против, подавляет гидролитические процессы и способствует образованию HSO_3F .

Образование HSO_3F связано с повышением концентрации ионов водорода. По-видимому, фторид-ион замещает одну из кислотных OH -групп в молекуле серной кислоты, а отщепившаяся от молекулы серной кислоты OH -группа, присоединяя протон, переходит в молекулу воды.

Диаграмма кипения растворов серной кислоты показывает [14], что при нагревании раствора с содержанием H_2SO_4 менее 80 % (14.1 моль/л), температура кипения составляет ниже 200°C , при этом в пары переходит исключительно вода. Лишь в случае раствора с концентрацией H_2SO_4 выше 93 % (17.3 моль/л), температура кипения которого превышает 290°C , содержание H_2SO_4 в паре значительно возрастает. При нагревании кислых фторидно-сульфатных растворов вместо воды должна выделяться парогазовая смесь ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$).

Исходя из вышеприведенного, увеличение температуры нагрева раствора должно приводить к разложению HSO_3F и при высоких концентрациях серной кислоты.

Возможно, для максимально эффективной отгонки HF из фторидно-сульфатных растворов необходима высокая температура нагрева смеси, которая по мере частичного испарения воды и HF должна возрастать до 160°C

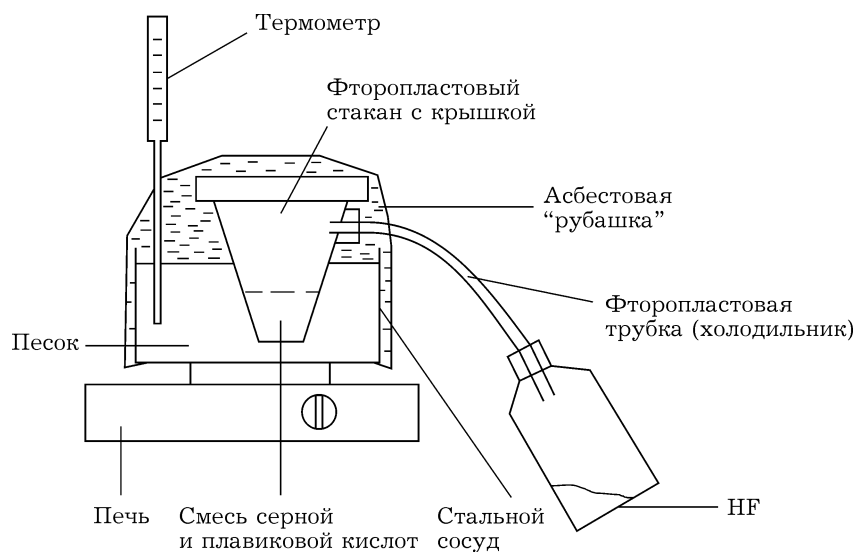


Рис. 3. Схема установки по отгонке фтороводорода из фторидно-сернокислого раствора.

и более, т. е. максимально полная отгонка HF из подобных растворов должна проводиться при температурах, превышающих температуру кипения HSO_3F .

Отгонка HF из модельных фторидно-сульфатных растворов

Отгонку HF при повышенной температуре проводили из модельного раствора, содержащего 72.5 г/л HF и 404 г/л H_2SO_4 .

Дистилляционная установка для отгонки фтороводорода представлена на рис. 3.

Раствор помещали в фторопластовый стакан с герметично закрывающейся крышкой, который опускали в песчаную баню, размещенную на печи открытого типа. Для контроля температуры использовали термометр, углубленный в песок на высоту фторопластового стакана. Температуру внутри стакана поддерживали в пределах 170–190 °С. Разность температур в песчаной бане и внутри помещенного в нее фторопластового стакана с фторидно-сернокислым раствором составляла в среднем 30 °С.

При данных температурах (170–190 °С) из смеси отгоняются лишь пары воды [14] и фтороводород. В процессе отгонки сконденсировано 95.17 % HF. Содержание H_2SO_4 в дистилляте пренебрежимо мало (0.2 %).

Остаток представляет собой раствор концентрированной H_2SO_4 , в котором содержание фтора составляет 0.77 % от исходного. Не определенные в остатке 4.06 % фтора, по-видимому, обусловлены потерями из-за несовершенства аппаратного оформления процесса. Время, затраченное на нагревание и отгонку, составило 6–7 ч.

Таким образом, методом отгонки из приготовленных модельных растворов при температурах 170–190 °С удалось уловить более 95 % фтороводородной кислоты.

Отгонка HF из технологических фторидно-сульфатных растворов

Технологический раствор переработки редкоземельных титанониобатов, из которого проводилась отгонка HF, имеет следующий состав, мг/л: Nb 91.6, Ta 0.58, Zr 166.2, Al 417.5,

Ti 1320, Fe 13490, Si 3300, Ca 74.08, Sn 216.4, W 507.2, Mn 1860, F 78 000, SO_4 340 760.

Результаты отгонки HF из технологического раствора переработки редкоземельных титанониобатов показали, что при температурах 150–180 °С за 4 ч возможно отогнать и уловить лишь 78 % HF от исходного содержания в растворе.

По мере испарения воды растет концентрация серной кислоты, поэтому для более полной отгонки HF из этой смеси необходимо увеличение температуры. Предполагается, что повышение температуры отгонки до 180–250 °С будет способствовать более полному выделению HF из фторидно-сернокислого раствора.

Так, при отгонке HF в указанном интервале температур в дистиллят переведено более 90 % фтора от исходного содержания с образованием раствора с концентрацией HF 105.3 г/л. Содержание серной кислоты в отогнанном растворе составляло 0.54 % от исходного ее содержания.

В остатке исходного раствора после отгонки определено <1 % фтора. Дисбаланс по фтору между отогнанным раствором и остатком составляет около 9 %, что может быть связано с конструктивными изъянами в аппаратном оформлении процесса.

Образовавшийся после отгонки осадок, по данным рентгенофазового и кристаллографического анализа, представляет собой сульфатные соединения железа (основная фаза ромбиклаз – $(\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ и 10 % ссомольнокит – $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$). Предположительно, не определенный фтор может быть связан с образующейся в результате дистилляции твердой фазой.

Энергетические затраты

При переработке 1 м³ технологического кислого фторидно-сульфатного раствора, с учетом исходной концентрации HF в технологическом растворе, равной 78 г/л, и степени отгонки 90 %, в дистиллят переходит 70.2 кг HF, что эквивалентно содержанию в 175.5 кг 40 %-й фтороводородной кислоты. Кроме того, регенерируется H_2SO_4 и исключается расход извести на нейтрализацию. При этом расходы на энергию для переработки 1 м³ раствора (при нагревании до 140 °С) не превышают 4500 руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью полученных данных можно объяснить повышенную растворимость фторидов лантаноидов в серной кислоте по сравнению с их растворимостью в одноосновных кислотах, наблюдаемую в работах [15, 16]. Объясняются и наши более ранние [17] наблюдения снижения концентрации определяемого потенциометрическим титрованием фтора относительно введенного его количества при коррекции рН серной кислотой, чего не обнаруживалось при коррекции азотной или соляной кислотами.

Таким образом, показано, что в модельных растворах, содержащих фтороводородную и серную кислоты, образуются существенные количества фторсульфоновой кислоты. При этом с повышением концентраций кислот степень их взаимодействия с образованием HSO_3F растет. Увеличение температуры нагрева смеси приводит к заметному повышению кислотности, что напрямую связано с уменьшением содержания HSO_3F . Чем больше концентрации кислот (особенно серной), тем большие температуры нагрева потребуются для разложения HSO_3F .

Показана возможность прямой отгонки HF из технологических фторидно-сернокислых растворов при температурах 170–190 °С. При этом дистиллят (раствор HF) содержит не более 0.54 % H_2SO_4 , а остаток сернокислого раствора – менее 1 % HF.

Снижение температуры отгонки HF не дает удовлетворительного результата.

Увеличение температуры до 200–250 °С повышает интенсивность отгонки фтористого водорода при несущественном возрастании содержания H_2SO_4 в отходящих газах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Горощенко Я. Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титаноиобатов сернокислотным методом. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 183 с.
- 2 Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К., Елизарова И. Р. // Хим. технология. Т. 16, № 1. 2015. С. 32–45.
- 3 Смирнов А. В., Нечаев А. В., Кознов А. В., Соколов В. Д. // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: Сб. матер. междунар. науч.-практ. конф. М.: ОАО “Институт ГИНЦВЕТМЕТ”, 2015. С. 36–39.
- 4 Бакланова И. В., Майоров В. Г., Копков В. К., Балцат В. И., Мимонов А. В., Николаев А. И. // Хим. технология. 2001. № 2. С. 28–32.
- 5 Химическая продукция – ЗАО “СП ХИМПРОМ”. [Электронный ресурс]: URL:<http://himprom-s.ru/h2so4.phtml> (дата обращения 03.09.2017)
- 6 Петров В. Б., Муждабаева М. А., Прокофьева Т. А. // Физико-химические и технологические исследования переработки минерального сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1989. С. 84–87.
- 7 Тананаев И. В. // ЖПХ. 1932. Т. 5, № 6–7. С. 834–842.
- 8 Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. литературы, 1956. 718 с.
- 9 Lange W. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1993. Vol. 215, Issue 3–4. P. 321–332.
- 10 Островский С. В., Амирова С. А. // ЖПХ. 1969. Т. XLII, № 11. С. 2405–2409.
- 11 Полякова Е. М., Зеленская А. И. // Тр. УНИХИМ “Работы в области технологии солей и серной кислоты”. 1954. № 1. С. 64–67.
- 12 Островский С. В., Назаров С. А., Курканин В. Н., Островская Т. В. // Исследования в области химической технологии. Сб. тр. Перм. политехн. ин-та. Пермь, 1974. С. 100–104.
- 13 Пат. 2147621 РФ, МПК⁷ C22B34/24, 59/00, 34/12, 3/06, C01P23/04 РФ, 2000.
- 14 Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1985. 384 с.
- 15 Локшин Э. П., Вершкова Ю. А., Ивлев К. Г., Тареева О. А. // ЖНХ. 2004. Т. 49, № 4. С. 707–710.
- 16 Локшин Э. П., Тареева О. А. // ЖПХ. 2007. Т. 52, № 12. С. 1–5.
- 17 Локшин Э. П., Беликов М. Л. // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 2. С. 177–181.