

РЕГЕНЕРАЦИЯ ФТОРА В ФОРМЕ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ЛЕТУЧИХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ПЛАМЕНИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ОКИСЛИТЕЛЯ

© 2019 г. Д. С. Пашкевич^{1, 2*}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Новые химические продукты», Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: Pashkevich-DS@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018;

после доработки 01.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Термодинамическими расчетами и экспериментальными исследованиями показано, что регенерацию фтора из фторсодержащих побочных продуктов и отходов современной промышленности целесообразно осуществлять в виде фторида водорода, обрабатывая фторсодержащие вещества в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя. В качестве источников сырья для синтеза фторида водорода рассмотрены плавиковая кислота, в том числе азеотропного состава, гексафторид урана, тетрафторид углерода и трифторид азота, бифторид аммония, тетрафторид кремния, гексафторкремниевая кислота и гексафторосиликаты.

Ключевые слова: фторид водорода, горение, гидролиз, энергия Гиббса, термодинамически равновесный состав.

DOI: 10.1134/S0207401X19110086

ВВЕДЕНИЕ

Фторид водорода HF и получаемый из него фтор являются основными фторирующими агентами при производстве практически всех промышленных фторсоединений – фторидов урана в ядерном топливном цикле, фторполимеров, фреонов, электронных газов и др. [1, 2]. Современной промышленностью освоен единственный метод получения HF – сернокислотное разложение при $T \sim 250^\circ\text{C}$ концентрата природного плавикового шпата [2]:



В России запасы плавикового шпата необходимого качества исчерпаны и его приходится импортировать из Монголии [3, 4]. В то же время в целом ряде отраслей российской и мировой промышленности образуются фторсодержащие отходы и побочные продукты: водный раствор фторида водорода (плавиковая кислота) [5, 6]; гексафторид урана, обедненного по изотопу ^{235}U в ядерном топливном цикле [7]; водный раствор гексафторкремниевой кислоты при производстве фосфатных удобрений [8]; фториды углерода, азота, серы при производстве электронных газов, фторполимеров, фреонов [2]; отходы алюминиевой

промышленности, содержащие гексафторалюминат натрия и другие соединения фтора [9]; фториды аммония при производстве тантала и ниобия [6].

Содержание фтора в вышеперечисленных побочных продуктах и отходах существенно превышает его потребление в современной промышленности, которое оценивается в 1.5 млн т/год [10]. Поэтому целесообразно рассмотреть эти фторсодержащие вещества в качестве промышленного сырья для получения из них фторида водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Термическая стабильность фторида водорода

Фторид водорода – одно из наиболее стабильных соединений фтора. В табл. 1 представлены результаты расчета термодинамически равновесной диссоциации летучих фторидов, полученные на основе данных [11].

Высокая термостабильность молекулы фторида водорода позволила реализовать ряд процессов его получения из различных летучих соединений фтора и их смесей, являющихся отходами и побочными продуктами промышленного производ-

Таблица 1. Степень равновесной диссоциации различных фторидов (η) и фтора в зависимости от температуры

Вещество	Реакция диссоциации	η , %			
		1000 К	1500 К	2000 К	2500 К
HF	$\text{HF} \leftrightarrow \text{H} + \text{F}$	$4.9 \cdot 10^{-13}$	$5.9 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
CF ₄	$\text{CF}_4 \leftrightarrow \text{CF}_3 + \text{F}$	$4.2 \cdot 10^{-11}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
SiF ₄	$\text{SiF}_4 \leftrightarrow \text{SiF}_3 + \text{F}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
SF ₆	$\text{SF}_6 \leftrightarrow \text{SF}_5 + \text{F}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$8.9 \cdot 10^{-1}$	$9.8 \cdot 10^{-1}$
UF ₆	$\text{UF}_6 \leftrightarrow \text{UF}_5 + \text{F}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
NF ₃	$\text{NF}_3 \leftrightarrow \text{NF}_2 + \text{F}$	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$9.3 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-1}$	3.2
F ₂	$\text{F}_2 \leftrightarrow 2\text{F}$	0.1	2.7	14.1	39.8

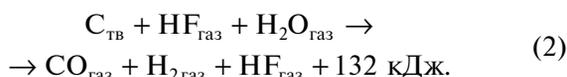
ства, в режиме горения. Рассмотрим эти продукты более подробно с точки зрения возможности регенерации из них фтора путем синтеза фторида водорода.

Плави́ковая кислота

Плави́ковая кислота является побочным продуктом двустадийного гидролиза обедненного гексафторида урана, процессов получения кварцевого концентрата и др. Обычно фторид водорода получают из плави́ковой кислоты путем ректификации [12]. Однако смесь воды и фторида водорода при содержании последнего 35–40% является азеотропной, и ректификацией разделить ее на индивидуальные вещества не представляется возможным.

Известно несколько методов получения фторида водорода из азеотропного водного раствора – обработка серной кислотой [13], фторидом натрия [14], полиэтиленгликолем [15]. В сернокислотном методе образуется значительное количество отходов 75%-ной серной кислоты – до 10 кг на 1 кг фторида водорода. Два других метода не нашли промышленного применения в связи со сложностями технологического характера.

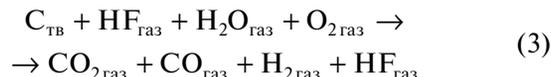
В работе [16] предложено получать фторид водорода из плави́ковой кислоты, в том числе и азеотропной, путем восстановления воды углеродом по схеме



Термодинамическими расчетами было установлено, что в системе элементов С–Н–F–O единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода, а фториды и оксифториды углерода отсутствуют [17]. При температуре выше 1300 К вода отсутствует в термодинамически равновесной смеси, компонентами которой, кроме фторида водорода, являются монооксид углерода и водород. На рис. 1 представлены результаты

расчета термодинамически равновесного состава веществ в указанной системе элементов при избытке углерода, который учитывали, задавая постоянным и равным равновесному давлению паров углерода в системе уравнений давления веществ.

Для экспериментального подтверждения результатов термодинамического расчета была создана лабораторная установка, в которой пары плави́ковой кислоты подавали во фронт фильтрационного горения углерода в кислороде [18]. В результате экспериментов было подтверждено, что фторид водорода является единственным фторсодержащим веществом в процессе



при температуре порядка 1500 К.

Также было установлено, что присутствие фторида водорода не оказывало существенного влияния на скорость реакции взаимодействия воды с углеродом, характерное время которой в условиях эксперимента составило величину порядка 10 с. Конверсия воды в проведенных опытах превышала 90%. Таким образом, результаты расчета термодинамически равновесного состава хорошо совпали с результатами экспериментального исследования.

Известно, что получение фторида водорода из 90%-ной плави́ковой кислоты путем ректификации хорошо освоено современной промышленностью [2]. Таким образом, на основе разработанного метода может быть создана промышленная технология получения безводного фторида водорода из плави́ковой кислоты, в том числе и азеотропного состава.

Гексафторид урана

Гексафторид урана, обедненного по изотопу ²³⁵U (ОГФУ), появляется в качестве побочного продукта при изотопном обогащении урана. В настоя-

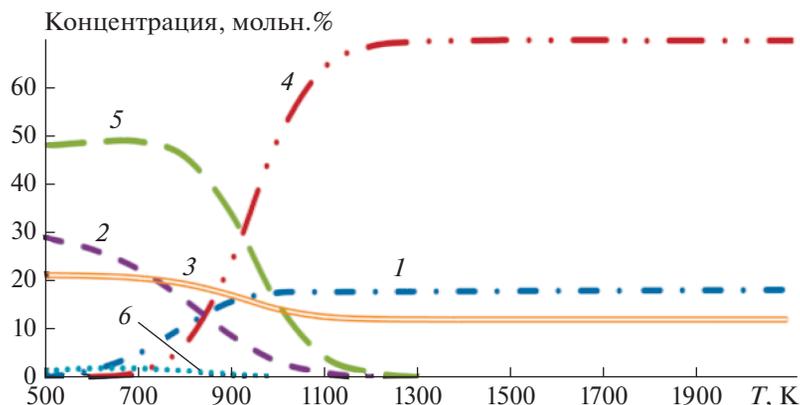
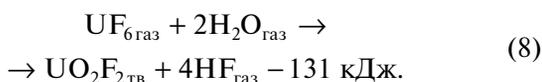
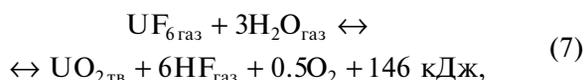
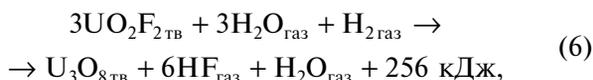
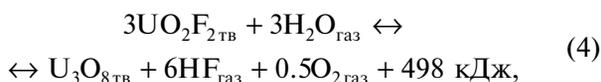


Рис. 1. Зависимость термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов C–O–H–F при избытке углерода и соотношении элементов 4.5O–4H–F (соответствует 40%-ному раствору плавиковой кислоты): 1 – H₂, 2 – H₂O, 3 – HF, 4 – CO, 5 – CO₂, 6 – CH₄.

щее время в мире накоплено до 2 млн т ОГФУ, в том числе в России – до 1 млн т [19, 20].

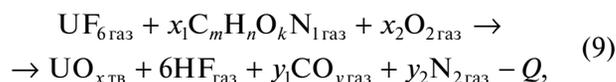
Единственная промышленная технология переработки ОГФУ основана на его двустадийном гидролизе при температуре 250–600 °C [21]. Процесс ведут при значительном избытке воды, поэтому его продуктом является не фторид водорода, а 70%-ная плавиковая кислота, что не позволяет замкнуть ядерный топливный цикл по фтору, так как для производства фторидов природного урана требуется безводный фторид водорода. Кроме того, в разработанной технологии тепло в зону реакции подводят от стенки, и с учетом высокой температуры на второй стадии, а также высокой коррозионной активности среды требуются эксклюзивные конструкционные материалы, состав и технология производства которых являются “ноу-хау” компании-разработчика. В связи с этим описанная технология не нашла широкого применения.

Уран образует целый ряд фторидов и оксифторидов – гексафторид урана, тетрафторид урана, диоксид-дифторид урана и др. [1]. Эти вещества гидролизуются при определенных условиях с образованием фторида водорода:



На рис. 2 представлены результаты расчета изменения энергии Гиббса для реакций (4)–(8), полученные на основе данных из работы [11]. Из этого рисунка следует, что только реакция (8) термодинамически не запрещена во всем диапазоне изменения температуры. Остальные процессы целесообразно проводить при температуре выше 550 К для реакции (7) и выше 1150 К для реакции (4).

Температура ~1000 К и выше может быть достигнута при обработке гексафторида урана в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя:



где $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_k\text{N}_l$ – летучее водородсодержащее вещество, $n > 0, m \geq 0, k \geq 0, l \geq 0, nx_1 \geq 6, 2x_2 > 2, y = 1$ или $2, Q \sim 10^2\text{--}10^3 \text{ кДж}, T_{ad} > 10^3 \text{ К}$.

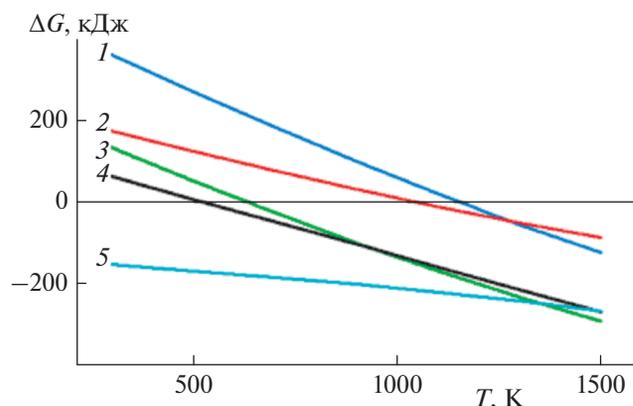


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для следующих реакций: 1 – (4), 2 – (5), 3 – (6), 4 – (7), 5 – (8).

Таблица 2. Тепловой эффект, адиабатическая температура (T_{ad}) и температура с учетом теплового излучения гетерогенного факела (T_{rad}) для процессов обработки UF_6 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя

Реакция	$-Q$, кДж	T_{ad} , К	T_{rad} , К
$UF_{6\text{газ}} + 3H_{2\text{газ}} + O_{2\text{газ}} \rightarrow UO_{2\text{тв}} + 6HF_{\text{газ}}$	583	2542	1667
$UF_{6\text{газ}} + 2NH_{3\text{газ}} + O_{2\text{газ}} \rightarrow UO_{2\text{тв}} + 6HF_{\text{газ}} + N_{2\text{газ}}$	490	2071	1384
$UF_{6\text{газ}} + 1.5CH_{4\text{газ}} + 2.5O_{2\text{газ}} \rightarrow UO_{2\text{тв}} + 6HF_{\text{газ}} + 1.5CO_{2\text{газ}}$	1061	3281	2082

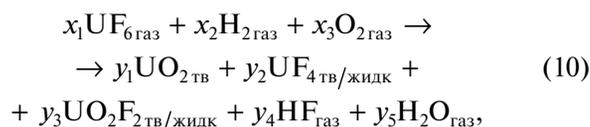
Примечание: начальная температура равна 400 К, термическая диссоциация не учитывалась.

Использование водородсодержащего вещества должно обеспечить получение фторида водорода, а кислородсодержащего – оксидов урана, которые в отличие от UF_6 являются твердыми негидролизующимися и нерастворимыми в воде веществами, удобными для длительного хранения.

В качестве топлива могут быть рассмотрены такие доступные вещества, как CH_4 (и другие углеводороды), H_2 , NH_3 , а также вещества с различными гетероатомами, в том числе спирты. Нагрев реагирующих веществ в процессе (9) осуществляется за счет химического тепловыделения, и стенки реакторного узла могут быть относительно холодными – порядка 100°C для исключения конденсации плавиковой кислоты. Следовательно, для создания реакторного узла не потребуются эксклюзивные конструкционные материалы.

В табл. 2 приведены результаты расчета адиабатической температуры продуктов процесса (9) и температуры, рассчитанной при допущении, что гетерогенный факел может терять до 40% энергии вследствие излучения [22], которая названа радиационной. Из данных этой таблицы следует, что адиабатическая и радиационная тем-

пературы существенно выше 1000 К, что может обеспечить эффективность получения фторида водорода по реакции (9). Известно, что наиболее стабильными соединениями урана в системе элементов $U-F-H-O$ являются гексафторид, тетрафторид, диоксид-дифторид и диоксид урана [1]. С учетом этого был рассчитан термодинамически равновесный состав веществ, которые могут образоваться при обработке гексафторида урана в пламени водорода и кислорода:



где x_i , y_j – стехиометрические коэффициенты.

Расчеты проводили методом минимизации энергии Гиббса продуктов процесса, варьируя значения y_j , при фиксированных значениях x_i [23]. На рис. 3 приведены расчетные данные по термодинамическому равновесному составу веществ в системе элементов $U-H-F-O$ в зависимости от температуры.

Из этого рисунка следует, что основным фторсодержащим веществом в указанной системе элементов при температуре выше 1300 К является фторид водорода, а содержание тетрафторида урана и диоксида-дифторида урана не превышает 0.3 и 0.1% соответственно. Содержание воды при температуре выше 1300 К составляет 2–4%.

Для экспериментального исследования процесса (10) в АО “Сибирский химический комбинат” была создана пилотная установка с реактором типа “туннельная горелка”, внутренний диаметр которого составил 150 мм, длина – 3 м, а температура стенки – $80-90^\circ\text{C}$. Расход ОГФУ варьировали в диапазоне 1–2 г/с. Мольный расход водорода был в три и более раз выше мольного расхода ОГФУ, а мольный расход кислорода был больше или равным мольному расходу ОГФУ.

В результате проведенных опытов было показано, что при указанных соотношениях и расходах компонентов фронт горения стабилен. При подаче UF_6 в горящий кислород-водородный факел температура, регистрируемая термопарами, установленными в полости реактора в защитных

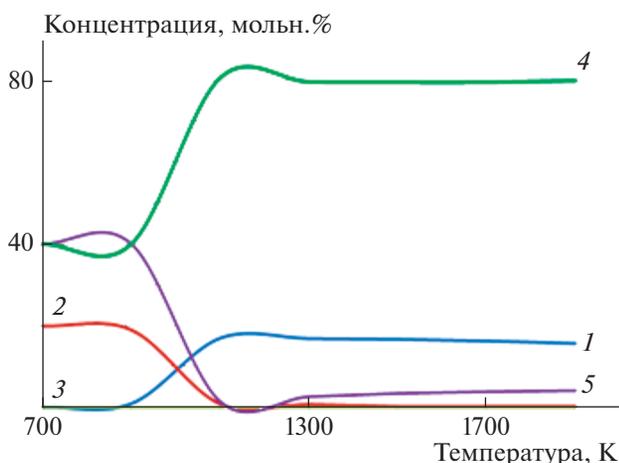
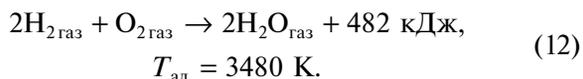
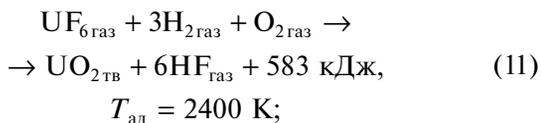


Рис. 3. Зависимость термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов $U-F-H-O$ от температуры для $x_1 = 1$, $x_2 = 3$, $x_3 = 1$: 1 – UO_2 , 2 – UF_4 , 3 – UO_2F_2 , 4 – HF , 5 – H_2O .

чехлах, увеличивалась примерно на 200°C, несмотря на то, что адиабатическая температура продуктов горения водорода в кислороде существенно выше, чем адиабатическая температура продуктов трехкомпонентного факела:



Это связано с тем, что в продуктах процесса (11), в отличие от процесса (12), присутствуют конденсированные соединения (например, диоксид урана с температурой плавления 2875°C), тепловое излучение которых существенно интенсивней, чем газовых компонентов [24]. Таким образом, повышение измеряемой температуры при подаче UF_6 свидетельствует о его химическом реагировании с образованием конденсированной фазы.

Основными твердыми продуктами процесса были диоксид урана и октаоксидтриурана в сравнимых количествах. Тетрафторид урана UF_4 не был обнаружен. Содержание дифторида-диоксида урана UO_2F_2 и тетрафторида-оксида урана UOF_4 составило около 1%, или порядка 0.2 мас.% фтора в твердой фазе. Основным фторсодержащим продуктом процесса была плавиковая кислота с концентрацией более 90%. Результаты экспериментов хорошо совпадают с результатами термодинамического расчета.

Предложенный метод получения фторида водорода из ОГФУ может стать основой промышленной технологии, которая позволит замкнуть ядерный топливный цикл по фтору.

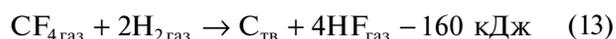
Тетрафторид углерода и трифторид азота

Тетрафторид углерода (и другие перфторуглероды) является отходом или побочным продуктом многих промышленных производств – фторполимеров, фторида углерода, фтора и алюминия при электролизе и др. [2, 9]. Кроме того, газообразные смеси, содержащие CF_4 и NF_3 , образуются при травлении кремния и его соединений в промышленности полупроводников [25]. Тетрафторид углерода и трифторид азота имеют четвертый класс опасности, однако значения их потенциала глобального потепления составляют 6500 и 7400, а время жизни в атмосфере оценивается в 50000 и 740 лет соответственно. Поэтому эти летучие фториды целесообразно не рассеивать в атмосфере, как поступают в настоящее время, а перерабатывать, получая фторид водорода.

Термодинамические расчеты показывают, что во всем диапазоне изменения температуры в си-

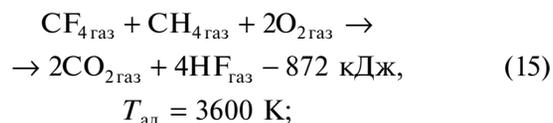
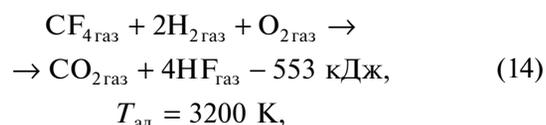
стемах элементов C–F–O–H и N–F–H единственным стабильным фторсодержащим веществом является фторид водорода. Для экспериментального исследования процесса получения HF при взаимодействии тетрафторида углерода и других летучих фторидов с кислородом и водородсодержащим топливом в режиме горения во ФГУП РНЦ “Прикладная химия” была создана лабораторная установка. Ее основной элемент – термостатированный реактор типа “туннельная горелка” с внутренним диаметром 40 мм, который оборудован термопарами для фиксации фронта пламени и спиралью накаливания для инициирования горения.

Термодинамически реакция взаимодействия тетрафторида углерода с водородом



не запрещена во всем диапазоне изменения температуры. Адиабатическая температура продуктов реакции составляет 1450 К при температуре исходных веществ 20°C.

Однако сформировать фронт горения в смеси тетрафторида углерода и водорода при температуре исходных веществ 20°C не удалось. Поэтому были проведены опыты с использованием кислорода и водородсодержащих веществ – водорода и метана:



адиабатическая температура продуктов была рассчитана без учета их диссоциации и для $T_0 = 300 \text{ К}$.

Результаты экспериментов, касающиеся состава продуктов обработки тетрафторида углерода в водород-кислородном и метан-кислородном пламени, приведены в табл. 3. Из данных этой таблицы следует, что конверсия тетрафторида углерода достигала в проведенных опытах 90% при концентрации фторида водорода в получаемой плавиковой кислоте порядка 60–80%.

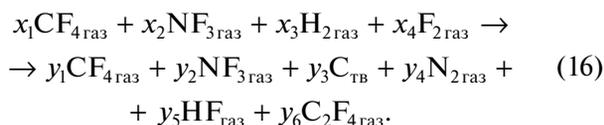
При производстве трифторида азота с содержанием основного вещества выше 99% одним из отходов производства является смесь трифторида азота и тетрафторида углерода [26]. На созданной лабораторной установке были проведены опыты по получению фторида водорода из этой смеси при взаимодействии ее с водородом и фтором в режиме горения. Было установлено, что конверсия трифторида азота и тетрафторида углерода в этом процессе достигает 100%, а одним из продуктов является тетрафторэтилен (табл. 4):

Таблица 3. Концентрация веществ (С) в продуктах обработки CF_4 в пламени H_2 и O_2 и CH_4 или O_2 и степень конверсии CF_4 (К) в зависимости от расхода компонентов (W)

$W, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$				С, мас. %								К, %
CF_4	H_2	CH_4	O_2	CF_4	O_2	H_2	CH_4	CO_2	CO	HF	H_2O	
16	44	—	22	7.8	2.6	—	—	19.6	3.6	52.5	14.7	89
17	39	—	22	11.2	0.5	—	—	22.3	—	49.4	16.7	83
17	40	—	17	30.5	5.5	0.6	—	9.1	—	38.5	15.8	66
4	—	5	8	12.2	2.2	0.1	0.2	14.7	—	39.2	31.5	78

Таблица 4. Степень конверсии CF_4 и NF_3 (К), количество C_2F_4 (χ) в % от возможного и адиабатическая температура продуктов реакции без учета диссоциации (T_{ad}) в зависимости от расхода компонентов (W) при обработке смеси CF_4 и NF_3 водородом и водородом и фтором в режиме горения

$W, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$				К, %		$\chi, \%$	T_{ad}, K
H_2	NF_3	CF_4	F_2	NF_3	CF_4		
7.7	3.1	0.3	—	100	100	—	4586
8.3	2.4	0.9	—	100	92.9	0.7	3828
8.7	1.9	1.4	—	100	89.1	20.9	3160
8.8	2.0	1.5	—	97.3	85.0	38.1	2980
8.9	1.6	1.7	—	99.4	51.5	48.4	2550
9.2	1.3	2.1	—	100	66.1	31.9	2260
9.3	1.2	2.2	—	100	69.2	19.2	2220
9.6	1.0	2.4	—	100	75.9	1.2	1930
9.8	0.7	2.8	—	100	64.6	—	1580
7.8	0.1	2.5	0.8	100	97.3	—	1820



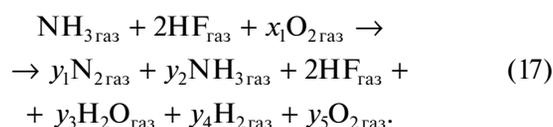
Наличие в продуктах тетрафторэтилена позволяет предположить, что при средних значениях адиабатических температур продуктов образуется дифторкарбен, который способен вступать в реакцию рекомбинации [27]. Таким образом, показана возможность практически полной регенерации фтора из CF_4 и NF_3 и их смесей в виде фторида водорода в режиме горения.

Бифторидаммония

Бифторид аммония $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ — это побочный продукт производств трифторида азота, тантала, ниобия и др. Ряд авторов рассматривали бифторид аммония как сырье для производства фторида водорода посредством сернокислотного разложения [28]. Однако промышленного применения этот метод не нашел.

Бифторид аммония кипит с разложением на аммиак и фторид водорода при температуре

240 °С [29]. Регенерировать фтор из бифторида аммония можно, сжигая его (или продукты его термического разложения) в кислороде и получая фторид водорода:



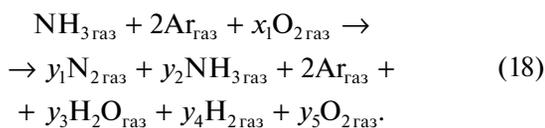
Результаты расчетов термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов N—H—F—O с учетом фторидов азота (NF_3 , N_2F_4 , NHF_2) и дифторида кислорода позволили сделать вывод, что единственным термодинамически стабильным фторсодержащим веществом в этой системе является фторид водорода.

Тепловыделение в процессе (17) при значении $x_1 \sim 1$ достаточно высоко (табл. 5). Поэтому можно предположить, что взаимодействие будет протекать в режиме горения.

Для выяснения влияния фторида водорода на процесс горения аммиака вначале были проведены опыты, где вместо фторида водорода в зону реакции подавали эквимольное количество аргона:

Таблица 5. Тепловые эффекты (Q) и адиабатические температуры (T_{ad}) продуктов в процессе (17) для различных значений x_1 при начальной температуре исходных веществ 500 К

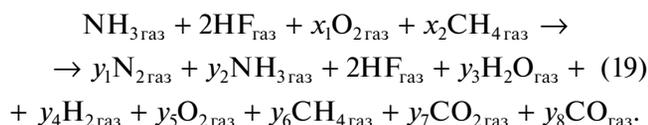
Реакция	x_1	Q , кДж	T_{ad} , К
$\text{NH}_3 + 2\text{HF} + 0.75\text{O}_2 \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$	0.75	-317	2707
$\text{NH}_3 + 2\text{HF} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 1.0\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF} + 0.5\text{H}_2$	0.50	-196	2062



Было показано, что в созданной лабораторной установке при значении x_1 от 0.5 до 1.2 при расходе смеси от 15 до 50 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ фронт горения аммиака стабилен, что хорошо коррелирует с данными по концентрационным пределам распространения пламени в смеси воздуха и аммиака (14–29 об.%) [30]. Конверсия аммиака увеличивалась от 60 до 98% с ростом значения x_1 в указанном интервале.

При проведении опытов по схеме (17) было показано, что при значениях параметра x_1 от 0.6 до 1 (концентрация аммиака в смеси – от 25 до 28 об.%) и расходе смеси порядка 20 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (линейная скорость смеси в 7 раз ниже нормальной скорости распространения пламени в смеси аммиак–воздух, которая составляет 0.1 $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ [31]) сформировать фронт горения не удается. Вероятно, что фторид водорода как полярное вещество (дипольный момент – 1.91 Д [32]) является ингибитором процесса горения аммиака в кислороде, обрывая реакционные цепи.

Для обеспечения стабильности горения аммиака было предложено подавать в зону реакции метан:

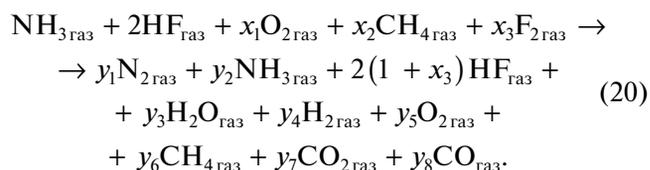


Значение x_1 выбирали так, чтобы кислорода было достаточно для полного сжигания аммиака и метана с образованием воды и диоксида углерода.

В результате экспериментов было показано, что стабильный фронт горения формируется при значениях $x_2 > 0.2$ (расход смеси – 35–40 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$). В этом случае конверсия аммиака достигала 95% и увеличивалась до 98% при увеличении x_2 до 0.42.

Применение метана позволяет стабилизировать фронт горения, однако при этом увеличивается количество воды в продуктах реакции. Так, при $x_1 = 1.2$, $x_2 = 0.2$ концентрация фторида водорода в получаемой плавиковой кислоте составляет примерно 50%.

Снизить концентрацию метана и обеспечить стабильность горения можно, добавляя в кислород фтор:



Энергия связи в молекуле фтора низкая: 159 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2], поэтому степень равновесной диссоциации фтора гораздо выше степени диссоциации других фторидов (табл. 1). Это позволяет предположить, что атомы фтора могут стать инициаторами реакционных цепей.

Экспериментально было показано, что при значении $x_3 = 0.02$ факел стабилен, если $x_2 = 0.1$. Конверсия аммиака в этом случае составила 98%. Однако при $x_2 = 0$ и $x_1 = 0.75$ –1.15 не удалось добиться стабильного горения, если $x_3 = 0.03$ –0.05. Таким образом, для получения фторида водорода из бифторида аммония в режиме горения в кислороде для стабилизации горения необходимо добавлять метан в количестве порядка 20% от количества аммиака.

Тетрафторид кремния и гексафторкремниевая кислота

Побочным фторсодержащим продуктом производства фосфатных удобрений является тетрафторид кремния SiF_4 , который гидролизуют и получают водный раствор гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 [33]. На рис. 4 приведены результаты расчета изменения энергии Гиббса для реакции гидролиза SiF_4 с получением фторида водорода [34]:



Реакция гидролиза SiF_4 является обратимой, скорость прямой реакции равна скорости обратной при температуре 1170 К, которую для удобства изложения назвали критической $T_{\text{кр}}$. Таким образом, чтобы получить фторид водорода из SiF_4 , нужно проводить гидролиз последнего при температуре выше $T_{\text{кр}}$ и быстро охлаждать продукты при температуре ниже $T_{\text{кр}}$. Необходимое значение температуры может быть достигнуто

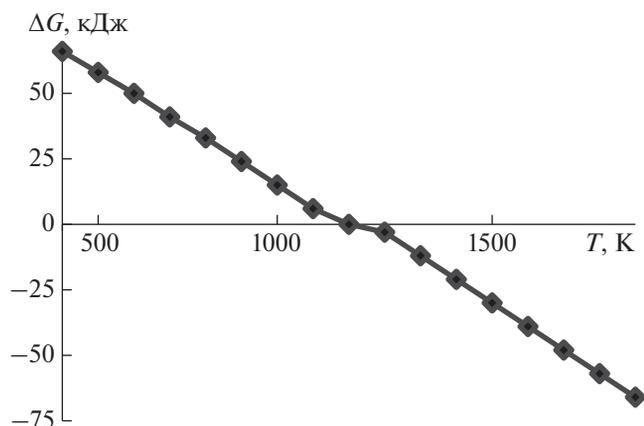


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для реакции гидролиза SiF_4 .

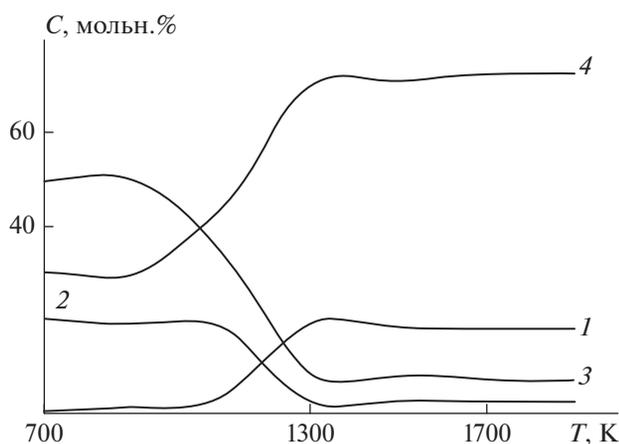


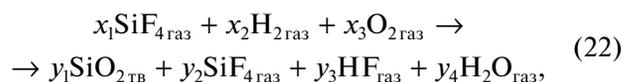
Рис. 5. Зависимости концентрации веществ C в системе элементов Si-F-H-O в термодинамически равновесной смеси от температуры при $x_1 = 1, x_2 = 2, x_3 = 1$ ($\text{SiF}_4-2\text{H}_2-\text{O}_2$): 1 – SiO_2 , 2 – SiF_4 , 3 – H_2O , 4 – HF .

при обработке SiF_4 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя с получением SiO_2 и HF .

В табл. 6 приведены значения тепловых эффектов, адиабатической и радиационной температур продуктов взаимодействия SiF_4 с водородсодержащими веществами и кислородом. При температу-

ре выше 1000 К существуют три кристаллические модификации SiO_2 : β -кварц, β -тридимит и β -кристобалит [35]. Значения термодинамических функций – стандартных энтальпии и энтропии образования и теплоемкости – для этих веществ различаются на единицы процентов. Расчеты проводили для β -кристобалита. Из данных табл. 6 следует, что температура продуктов приведенных реакций существенно выше 1170 К, поэтому вероятно, что продуктами обработки SiF_4 в пламени водородсодержащего топлива и кислорода будут фторид водорода и диоксид кремния.

В системе элементов Si-F-H-O наиболее термодинамически стабильными являются SiO_2 , SiF_4 , H_2O и HF . Расчет термодинамически равновесного состава веществ в этой системе элементов осуществляли методом минимизации энергии Гиббса смеси, варьируя концентрации компонентов при заданном соотношении количества атомов [23]:



где x_i, y_j – стехиометрические коэффициенты.

На рис. 5 приведены зависимости концентрации продуктов реакции (22) в термодинамически равновесной смеси, рассчитанные с использованием созданной модели [34], от температуры. При температуре выше 1300 К основным кремнесодержащим веществом в системе элементов Si-F-H-O является SiO_2 и основным фторсодержащим – HF , концентрация SiF_4 не превышает 3%, H_2O – 8%.

Таким образом, при восстановлении SiF_4 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя при температуре выше 1300 К основным фторсодержащим веществом может быть HF , а основным кремнесодержащим – SiO_2 .

В технологии производства фосфатных удобрений SiF_4 гидролизуют с получением водного раствора гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 [36, 37]:

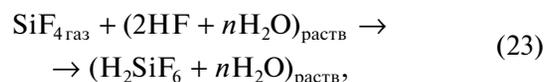


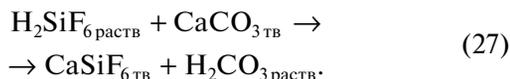
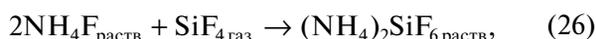
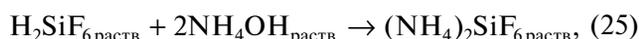
Таблица 6. Тепловые эффекты (Q) и температуры продуктов реакций взаимодействия SiF_4 с NH_3 , CH_4 , H_2 и O_2 – адиабатическая (T_{ad}) и с учетом теплового излучения гетерогенного факела (T_{rad})

№ реакции	Реакция	Q , кДж	T_{ad} , К	T_{rad} , К
1	$\text{SiF}_{4\text{газ}} + 2\text{NH}_{3\text{газ}} + 2\text{HF}_{\text{газ}} + 1.5\text{O}_{2\text{газ}} \rightarrow \text{N}_{2\text{газ}} + \text{SiO}_{2\text{тв}} + 6\text{HF}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	539	2120	1510
2	$\text{SiF}_{4\text{газ}} + \text{CH}_{4\text{газ}} + 2\text{O}_{2\text{газ}} \rightarrow \text{SiO}_{2\text{тв}} + \text{CO}_{2\text{газ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}}$	703	3400	2300
3	$\text{SiF}_{4\text{газ}} + 2\text{H}_{2\text{газ}} + \text{O}_{2\text{газ}} \rightarrow \text{SiO}_{2\text{тв}} + 4\text{HF}_{\text{газ}}$	384	2540	1760

Примечание: начальная температура компонентов равна 400 К.

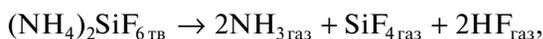
концентрация H_2SiF_6 в растворе обычно составляет 10–25%.

Из водного раствора H_2SiF_6 могут быть получены гексафторосиликаты металлов и аммония [35, 37, 38]:



Поэтому целесообразно исследовать термодинамическую возможность получения фторида водорода из гексафторосиликатов в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя.

В литературных источниках не обнаружены данные по термодинамическим функциям гексафторосиликатов CaSiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , однако эти соли термически нестабильны при температуре выше 370, 250 и 600 °С, соответственно [39, 40]:



поэтому дальнейшие расчеты проводили для продуктов термического разложения.

Для реакций гидролиза фторидов натрия и кальция:



были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры (рис. 6) и показано, что $\Delta G > 0$ во всем изученном диапазоне изменения температуры. Таким образом, протекание реакций (20) и (21) термодинамически запрещено. Наличие локального максимума на кривой 2 связано с тем, что при температуре 1424 К

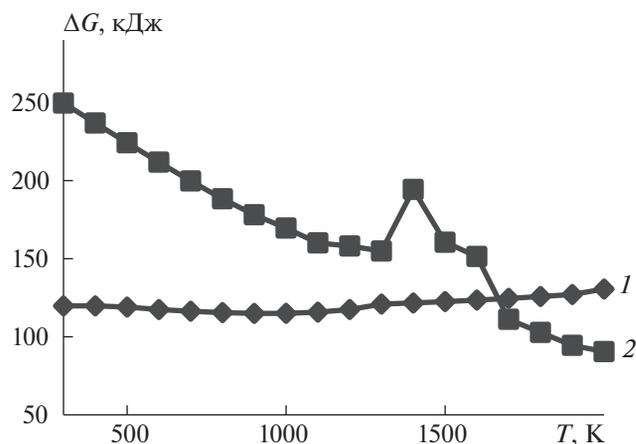


Рис. 6. Зависимость ΔG от T для реакций гидролиза натрия и кальция: 1 – NaF и 2 – CaF_2 .

происходит изменение кристаллической решетки CaF_2 , а при 1691 К CaF_2 плавится [41].

В табл. 7 приведены результаты расчетов теплового эффекта реакций, температур T_{ad} и T_{rad} для процессов восстановления продуктов термического разложения гексафторосиликатов в пламени водородсодержащего топлива и кислорода при соотношении исходных компонентов, соответствующих получению SiO_2 и HF при начальной температуре $T_0 = 500$ К. В случае гексафторосиликата аммония водородсодержащее топливо содержится в самой молекуле гексафторосиликата.

Значения T_{rad} в табл. 7 существенно превышают значение $T_{кр}$, полученное для SiF_4 (рис. 4), и, следовательно, гидролиз SiF_4 в процессах №№ 1–3 термодинамически не запрещен. Следует отметить, что фториды натрия и кальция не гидролизуются, поэтому регенерация фтора из гексафторосиликатов этих элементов возможна лишь на 67%.

На рис. 7 приведена зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры в диапазоне ее значений 300–2000 К для реакций взаимодействия продуктов термического разложения гексафторосиликатов с водородсодержащими веществами и кислородом (реакции №№ 1–3 в табл. 7). Значения изменения энергии Гиббса отрицательны в исследованном диапазоне температуры, следова-

Таблица 7. Тепловые эффекты (Q) и температуры (T_{ad}) и (T_{rad}) для реакций взаимодействия продуктов термического разложения гексафторосиликатов с водородсодержащими веществами и кислородом при $T_0 = 500$ К

№ реакции	Реакция	$-Q$, кДж	T_{ad} , К	T_{rad} , К
1	$\text{SiF}_{4\text{газ}} + 2\text{NH}_{3\text{газ}} + 2\text{HF}_{\text{газ}} + 1.5\text{O}_{2\text{газ}} \rightarrow \text{N}_{2\text{газ}} + \text{SiO}_{2\text{ТВ}} + 6\text{HF}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	539	2211	1643
2	$2\text{NaF}_{\text{ТВ}} + \text{SiF}_{4\text{газ}} + \text{CH}_{4\text{газ}} + 2\text{O}_{2\text{газ}} \rightarrow 2\text{NaF}_{\text{ТВ}} + \text{SiO}_{2\text{ТВ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} + \text{CO}_{2\text{газ}}$	708	2354	1763
3	$\text{CaF}_{2\text{ТВ}} + \text{SiF}_{4\text{газ}} + \text{CH}_{4\text{газ}} + 2\text{O}_{2\text{газ}} \rightarrow \text{CaF}_{2\text{ТВ}} + \text{SiO}_{2\text{ТВ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} + \text{CO}_{2\text{газ}}$	708	2687	1978

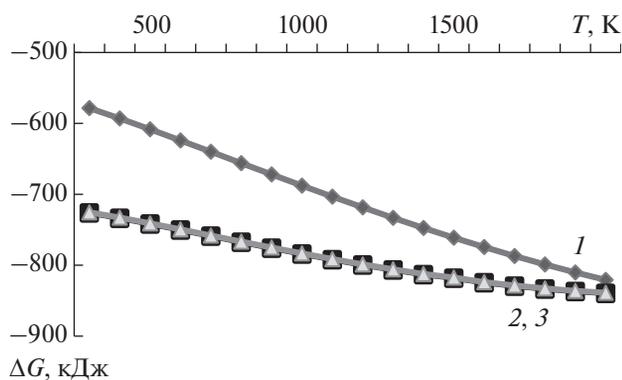


Рис. 7. Зависимость ΔG от T для реакций восстановления в пламени продуктов термического разложения гексафторосиликатов: 1–3 — реакции №№ 1–3 в табл. 7 соответственно.

тельно, реакции №№ 1–3 в табл. 7 термодинамически не запрещены.

Таким образом, переработка SiF_4 или гексафторосиликатов аммония и металлов, или продуктов их термического разложения в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя может стать способом получения фторида водорода из фторсодержащих отходов производства фосфатных удобрений из фторапатита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведения расчетных и экспериментальных исследований показали, что фторид водорода является высокотермостабильным веществом и его получение из летучих фторидов, являющихся побочными продуктами и отходами современной промышленности, путем обработки этих фторидов в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя может стать основой промышленного метода производства HF. Степень регенерации фтора из исследованных фторидов в виде фторида водорода превышает 90%. Результаты термодинамических расчетов и экспериментов по составу веществ, являющихся продуктами переработки фторидов в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя, хорошо совпадают. Предложенный метод получения фторида водорода может быть распространен и на другие фториды, в том числе конденсированные, за исключением фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых гидролиз с образованием фторида водорода запрещен во всем диапазоне изменения температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Инновационного центра “Сколково” и фонда “Тугра” (проект № Г48/16).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005.
2. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические продукты. Справочник. СПб.: Химия, 1996.
3. Обзор рынка флюорита (плавикового шпата) в СНГ. Издание 8. М.: Исследовательская группа Информайн, 2016.
4. ГОСТ 14022-88. Водород фтористый безводный. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1989.
5. Morel B., Duperret B. // J. Fluorine Chem. 2009. V. 130. P. 7.
6. Agulyansky A. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Amsterdam: Elsevier, 2004.
7. Shatalov V., Seredenko V., Kalmakov D. et al. // J. Fluorine Chem. 2009. V. 130. № 1. P. 122.
8. Dahlke T., Ruffiner O., Cant R. // Procedia Engin. 2016. V. 138. P. 231.
9. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2004.
10. Hydrogen fluoride. The Essential Chemical Industry — online. University of York, UK; <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-fluoride.html>
11. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. 3-е изд. М.: Наука, 1979.
12. Волоснев А.В., Громов О.Б., Медведев М.В. и др. Способ получения безводного фтороводорода и плавиковой кислоты. Патент РФ 2447013 // Б.И. 2012. № 10; <http://www.freepatent.ru/patents/2447013>
13. Eicher J., Rudolph W., Schulte B. Process for working up a hydrogen fluoride phase from a fluorination reaction mixture. Patent US 5300709, 1994; <https://patents.google.com/patent/US5300709A/ko>
14. Позин М.Е. Технология минерального сырья. Л.: Химия, 1974.
15. Зайцев В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982.
16. Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И., Петров В.Б. и др. // Хим. пром-сть. 2015. Т. 92. № 15. С. 211.
17. Капустин В.В., Пашкевич Д.С., Талалов В.А. // Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах. Вып. 2 / Под общ. ред. чл.-корр. РАН Петрова Ю.В. СПб.: Политехника, 2018. С. 81.
18. Капустин В.В., Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И. и др. // Там же. С. 89.
19. Шаталов В.В. ОГФУ: Хранение и переработка. Российское атомное сообщество; <http://www.atomic-energy.ru/technology/11609>
20. ОГФУ. Хранение, обогащение, переработка. Общественный совет Росатома; <http://www.aecc.ru/attachments/article/69/0.ogfu.pdf>

21. *Borgard J., Herbelet F., Gwinner B.* // J. Fluorine Chem. 2016. V. 185. P. 17.
22. *Souil J.M., Joulain P., Gengembre E.* // Combust. Sci. Technol. 1985. № 41. P. 69.
23. *Зимин А.Р., Пашкевич Д.С.* Термодинамическое обоснование получения фторида водорода из гексафторида урана в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя. Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах. Вып. 2 / Под общ. ред. чл.-корр. РАН Петрова Ю.В. СПб.: Политехника, 2018. С. 96.
24. *Петухов Б.С., Шиков В.К.* Справочник по теплообменникам. М.: Энергоатомиздат, 1987.
25. *Doering R., Nishi Y.* Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology. BocaRaton, London, New York: CRC Press, 2008.
26. *Пашкевич Д.С., Барабанов В.Г., Максимов Б.Н.* // Памяти Б.В. Гидаспова. Научные чтения. СПб.: Теза, 2008. С. 169.
27. *Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б.* Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.
28. *Родин В.И., Харитонов В.П., Середенко В.А.* // Хим. пром-сть. 1999. № 12. С. 753.
29. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1966.
30. *Рябов И.В.* Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М.: Химия, 1979.
31. *Снегирев А.Ю.* Основы теории горения. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014.
32. *Файнзильберг А.А., Фурин Г.Г.* Фтористый водород как реагент и среда в химических реакциях. М.: Наука, 2008.
33. *Класен П.В., Гришаев И.Г.* Основные процессы технологии минеральных удобрений. М.: Химия, 1987.
34. *Маслова А.С., Пашкевич Д.С.* // Матер. научн. конф. с междунар. участием "Неделя науки СПбПУ". Институт прикладной математики и механики. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. С. 245.
35. *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высш. шк., 1966.
36. *Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б.* Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975.
37. *Родин В.И.* // Тр. НИУИФ им. Я.В. Самойлова. Получение неорганических фторидов при переработке фосфатных руд. Вып. 261. М.: ОНТИНИУИФ, 1991.
38. *Левин Б.В., Родин В.И., Громова И.Н.* // Тр. НИУИФ. Юбилейный выпуск к 85-летию НИУИФ. М.: МЖ ОНТИ НИУИФ, 2004. С. 262.
39. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000.
40. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. Т. 1., изд. 3-е., испр. и доп. М.: Химия, 1973.
41. *Люстерник В.Е., Чеховской В.Я., Пелецкий В.Э.* // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 2. С. 226.