

РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРОВОДОРОДА И ФТОРАНГИДРИТА

**Ю. М. Федорчук, В. В. Матвиенко,
Д. В. Нарыжный, А. С. Рыбин**

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», г. Томск, Россия*

Рецензент д-р техн. наук, профессор А. И. Сечин

Ключевые слова: олеум; технология получения; фторангидрит; фтороводород; фторсульфонат кальция; фторсульфоновая кислота.

Аннотация: Разработано экологически и экономически эффективное техническое решение по получению фтороводорода и фторангидрита, путем применения в технологии разложения плавикового шпата фторсульфоновой кислоты. Показаны этапы технологии получения фтороводорода и фторангидрита: получение самой фторсульфоновой кислоты, разложение фторида кальция фторсульфоновой кислотой и гидролиз фторсульфоната кальция парами воды с образованием фторсульфоновой кислоты, возвращаемой в цикл, фтороводорода и фторангидрита. Экспериментальные данные показали перспективность данной технологии.

Введение

В настоящее время в России и за рубежом фтороводород получают во вращающихся барабанных печах Бишопа [1] путем взаимодействия высококонцентрированного по флюориту плавикового шпата в температурном интервале 130...220 °С с концентрированным раствором серной кислоты [2] по реакции



Федорчук Юрий Митрофанович – доктор технических наук, профессор, академик Российской академии естественных наук, отделение общетехнических дисциплин школы базовой инженерной подготовки; Матвиенко Владимир Владиславович – аспирант отделения общетехнических дисциплин школы базовой инженерной подготовки, e-mail: vvm32@tpu.ru; Нарыжный Денис Валерьевич – аспирант отделения общетехнических дисциплин школы базовой инженерной подготовки; Рыбин Александр Сергеевич – аспирант отделения общетехнических дисциплин школы базовой инженерной подготовки, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия.

В реакционной зоне печи присутствуют три фазы – твердая, жидкая, газообразная.

Специалистам, знакомым с технологией получения фтороводорода, известны недостатки данной технологии, основными из которых являются:

– высокая металлоемкость производства при относительно низкой удельной производительности вращающейся печи $0,04 \text{ т/м}^3 \cdot \text{час}$ [3];

– высокий расход энергии и потери в окружающую среду за счет эндотермичности процесса ($64,8 \text{ кДж/моль}$ фтороводорода) [4];

– отсутствие смесителя исходных реагентов, в результате чего вращающаяся печь является и смесителем, и реактором процесса, а в этом случае наблюдается разброс данных по качеству продукции за счет комкования массы и настыеобразования на стенках печи;

– высокая скорость коррозии [5].

Сотрудниками ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» после установления механизма образования фтороводорода из флюорита разработан новый способ разложения плавикового шпата в целях получения фтороводорода и фторангидрита, который практически полностью устраняет вышеперечисленные недостатки.

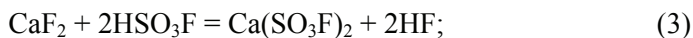
Объекты и методы

Объектом данного исследования является усовершенствование существующих методов получения фтороводорода и фторангидрита, а также проведение лабораторных исследований с целью доказательства их релевантности. Лабораторный анализ проведен на базе научно-технического комплекса ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Технология основана на двухстадийном процессе разложения плавикового шпата фторсульфоновой кислотой на фторсульфонат кальция и фтористый водород с последующим разложением фторсульфоната кальция. Далее процесс разложения плавикового шпата проводят газофазной фторсульфоновой кислотой, а разложение фторсульфоната кальция – парами воды в интервалах температур $165,5 \dots 260 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом фтористый водород, образующийся в процессе разложения плавикового шпата, направляют на дробную конденсацию и очистку, а газообразную фторсульфоновую кислоту, полученную при разложении фторсульфоната кальция, используют для разложения плавикового шпата [6].

Результаты и их обсуждение

Предлагаемый способ включает две стадии: разложение плавикового шпата (флюорита) фторсульфоновой кислотой и последующий гидролиз фторсульфоната кальция по реакциям:



Этапы технологии получения фтороводорода и фторангидрита представлены на рис. 1 – 4.

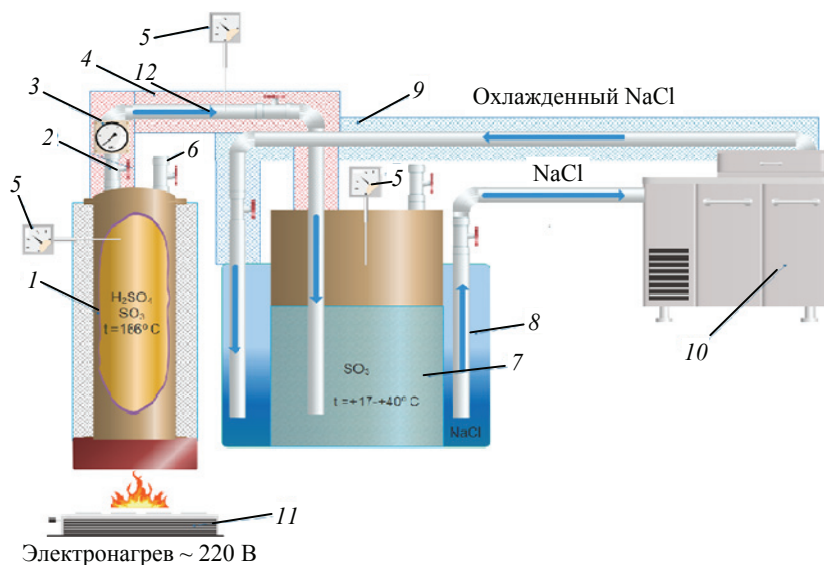


Рис. 1. Схема процесса получения триоксида серы SO_3 из олеума:

1 – емкость для олеума; 2 – кран шаровый; 3 – манометр; 4 – теплоизолирующая рубашка с электроподогревом; 5 – термопара; 6 – предохранительный клапан; 7 – емкость для SO_3 ; 8 – теплоизолирующая рубашка с хладагентом; 9 – трубопровод с теплоизолирующей рубашкой; 10 – морозильная камера; 11 – теплоэлектронагреватель (ТЭН); 12 – трубопровод

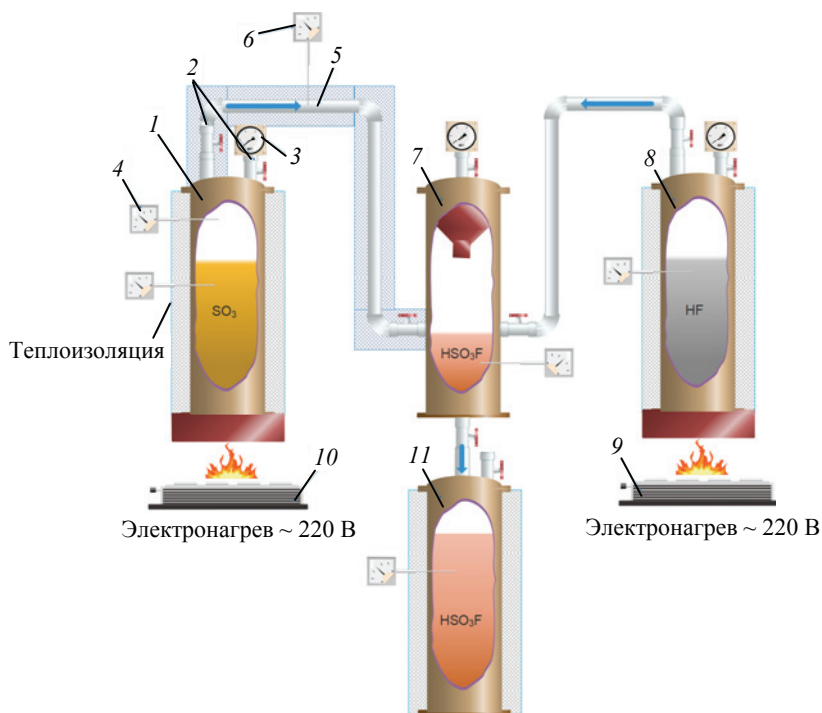


Рис. 2. Схема процесса получения фторсульфоновой кислоты HSO_3F

1 – емкость с SO_2 ; 2 – кран шаровый; 3 – манометр; 4, 6 – термопары; 5 – трубопровод с электроподогревом в теплоизолирующей рубашке; 7 – реактор получения HSO_3F ; 8 – емкость с HF ; 9, 10 – регулируемые электроподогреватели с теплоизолирующей рубашкой; 11 – емкость для HSO_3F

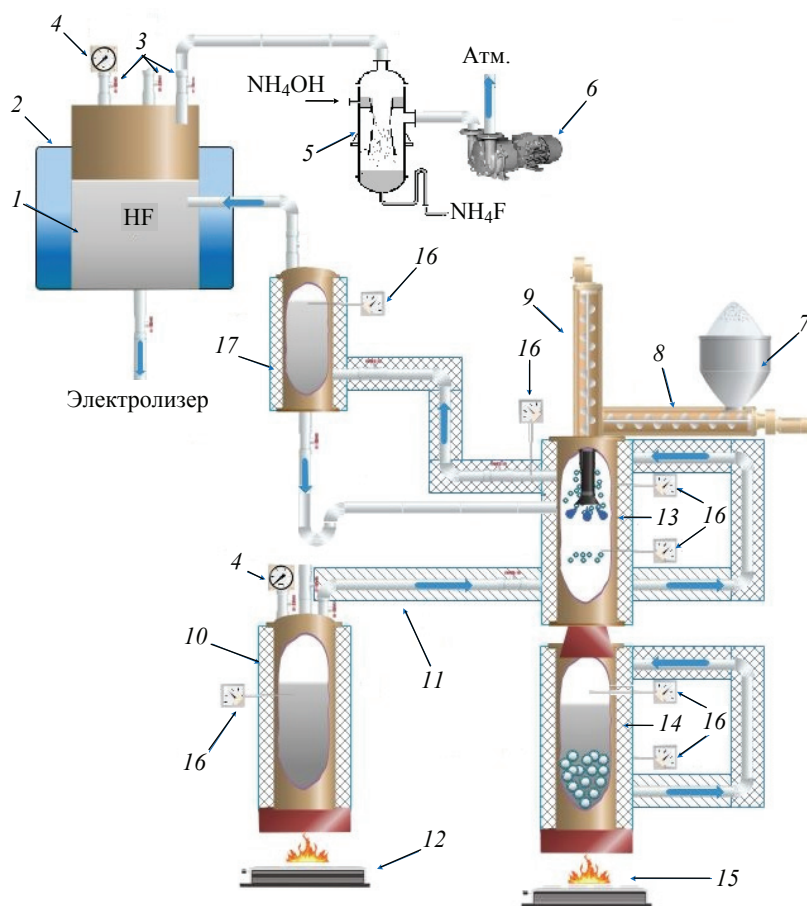


Рис. 3. Схема процесса получения фтороводорода и фторсульфата кальция:
 1 – емкость для HF; 2 – рубашка из Ст3 с рассолом, охлажденным в морозильной камере, $t < -40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – кран шаровый – сдвух; 4 – манометр; 5 – абсорбер распылительного типа (АРТ); 6 – роторный вакуумный компрессор (РВК); 7 – бункер расходный с CaF_2 ; 8 – шнекодозатор CaF_2 ; 9 – шнек – распылитель; 10 – емкость с HSO_3F ; 11 – трубопровод с регулируемым теплонагревом и термоизоляцией; 12 и 15 – электронагрев; 13 – реактор из нержавеющей стали для получения HF и $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$; 14 – емкость-накопитель $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ из нержавеющей стали; 16 – термопара с указателем температуры; 17 – «грязевик» – фор-конденсатор из нержавеющей стали для разделения HF и HSO_3F

Процесс получения триоксида серы из олеума со спецификацией оборудования осуществляется следующим образом (см. рис. 1). Баллон с олеумом 1 (в данном случае концентрация триоксида серы в серной кислоте составляла 25 масс.%) помещают в теплоизолированную камеру, подогревают до температуры $160\text{...}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и конденсируют испаряющийся диоксид серы в емкости 7, охлаждаемой хладагентом – раствором поваренной соли. После заполнения баллона триоксидом серы (степень заполнения осуществляют весовым методом) выполняют процесс получения фторсульфоновой кислоты, который заключается в следующем (см. рис. 2).

Баллоны 1 с триоксидом серы и 8 с фтороводородом помещают в теплоизолирующие рубашки, каждый с регулируемым теплоподогревом 9 и 10, нагревают фтороводород HF до температуры $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом в баллоне

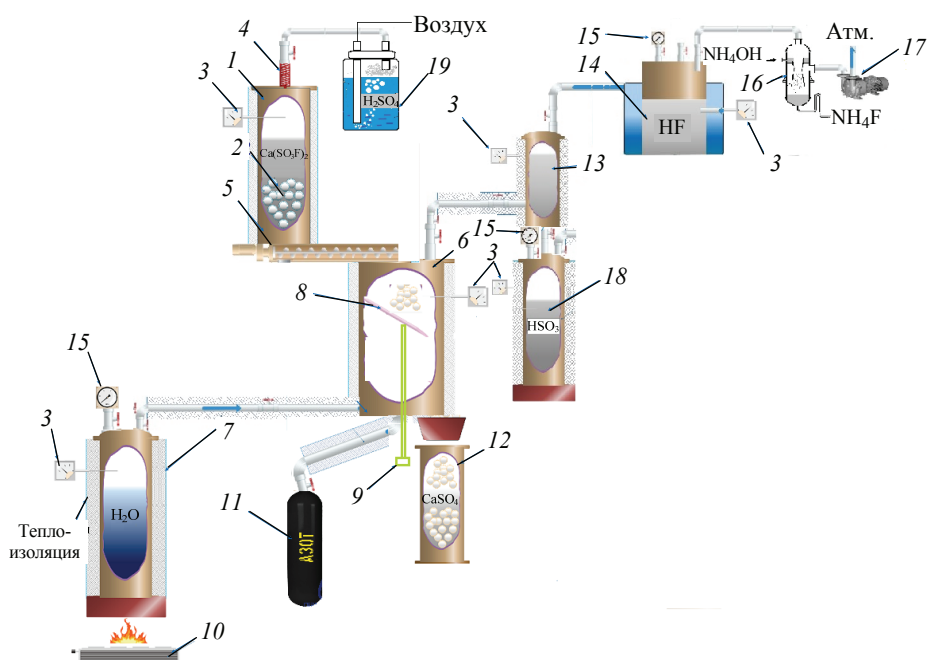


Рис. 4. Схема процесса гидролиза фторсульфоната кальция

1 – емкость с $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$; 2 – теплоизолятор с электронагревом; 3 – термопара; 4 – сдвуха (подача сухого воздуха); 5 – шнек-дозатор; 6 – реактор-гидролизатор с теплоизолятором и электронагревателем; 7 – емкость с водой, оборудованная теплоизоляцией, электронагревателем, предохранительным клапаном, манометром; 8 – виброрешетка; 9 – вибропобудитель; 10 – электронагреватель; 11 – емкость с газообразным азотом; 12 – емкость для техногенного ангидрита; 13 – фор-конденсатор, захлаживаемый водой; 14 – основной конденсатор с хладагентом рассолом CaCl_2 , $t = -40^\circ\text{C}$; 15 – манометр; 16 – абсорбер АРТ; 17 – вакуум-компрессор; 18 – емкость для HSO_3F со сдвухой; 19 – барботер (осушитель воздуха)

развивается давление 3,5 атм, а SO_3 – до 100°C , давление составляет 2,4 атм. После чего периодически осуществляют напуск газов в реактор в следующей последовательности: сначала SO_3 до достижения в реакторе давления 2,4 атм, а затем – HF. В этом случае давление понижается до 0 атм. Затем напуск газов повторяют по этой же методике. При достижении дополнительного веса в реакторе 7 около 500 г, полученную фторсульфоновую кислоту сливают в накопительную емкость 11, после чего ведут дальнейшую наработку HSO_3F .

Следующий этап – процесс получения фтороводорода (см. рис. 3). Газообразную фторсульфоновую кислоту с температурой выше 170°C из емкости 10, оборудованной теплоизолятором, электронагревателем 12, термопарой 16 и манометром 4, через трубопровод 11 направляют в реактор провального типа 13, в который из расходного бункера 7 с помощью шнека-дозатора 8 и шнека-распылителя 9 подают тонкоизмельченный (менее 55 мкм) плавиковый шпат. В реакторе происходит реакция (2). Фтороводород через теплоизолированный трубопровод поступает в фор-конденсатор 17, захлаживаемый водой, и затем в основной конденсатор 1, захлаживаемый рассолом (CaCl_2) 2 с температурой -40°C ; избы-

ток фторсульфоновой кислоты и пыль фторсульфоната кальция через сливной трубопровод поступает снова в реактор 13, пары после основного конденсатора 1 направляют через абсорбер АРТ 5 и компрессор-вакууметр 6 в атмосферу. Фторсульфонат кальция (ФСК) под действием силы гравитации осаждается в бункер 14, оборудованный электронагревателем 15, теплоизолятором и шарами из нержавеющей стали. После наработки необходимого количества фторсульфоната кальция (1 кг), отсоединяют емкость-накопитель $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ от реактора и направляют на установку, показанную на рис. 4.

Во время гидролиза ФСК при температуре выше $170\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции (3) образуются газообразные фтороводород и фторсульфоновая кислота, а также твердый сульфат кальция – техногенный ангидрит. В связи с тем, что образующийся фторсульфонат кальция на первой стадии может комковаться вследствие неточности дозировки реагентов, емкость 1 с ФСК и металлическими шарами устанавливают на амортизаторы, отсекают места подсоединения к коммуникациям сильфонами и подвергают виброизмельчению с одновременной дозированной подачей в реактор-гидролизатор 6, представляющий собой аппарат «кипящего слоя», в котором гранулы ФСК будут находиться в режиме «кипения» за счет дозированной подачи стехиометрических количеств паров воды из емкости 7 и необходимого для режима «кипения» количества газообразного азота из емкости 11. Реакцию (3) необходимо осуществлять с избытком ФСК для исключения гидролиза фторсульфоновой кислоты по реакции



Появление серной кислоты (температура кипения азеотропной смеси $t = 336,5\text{ }^\circ\text{C}$) в процессе гидролиза вызовет залипание стенок реактора и транспортных магистралей сульфатом кальция [7]. Фор-конденсатор в обоих процессах обеспечит отделение фторсульфоновой кислоты от фтороводорода (температура конденсации фторсульфоновой кислоты равна $165,5\text{ }^\circ\text{C}$, фтороводорода – $19,46\text{ }^\circ\text{C}$) [7, 8]. Фторсульфоновую кислоту конденсируют в фор-конденсаторе, захлаживаемом водой, фтороводород – в основном конденсаторе, захлаживаемом рассолом – CaCl_2 .

При проведении исследований установлено, что изменение энтальпии реакции получения сульфата кальция по сульфатному разложению плавикового шпата составляет $64,8\text{ кДж/моль}$, а по фторсульфонатному с последующим гидролизом фторсульфоната кальция с образованием сульфата кальция – $26,43\text{ кДж/моль}$, то есть фторсульфонатный способ эффективнее по отношению к сульфатному на $38,37\text{ кДж/моль}$, что подтверждают авторы [9 – 12] в условиях другой технологической схемы.

Выводы

1. Предложенная технологическая схема на основе аппаратов провального типа обладает производительностью на 2 порядка (в 100 раз) выше схемы с горизонтальными барабанными вращающимися печами, при этом удельная металлоемкость процесса разложения плавикового шпата приближенно в 10 раз ниже при двухстадийном процессе.

2. Предложенное техническое решение комплексного разложения плавленого шпата снижает энергопотребление для получения фтороводорода практически в 2 раза (с 64,8 до 26,43 кДж/моль) с одновременным снижением себестоимости ангидритового вяжущего.

3. Разработанный двухстадийный способ получения фтороводорода и фторангидрита с использованием фторсульфоновой кислоты обеспечивает получение техногенного ангидрита, обладающего максимально вяжущими свойствами, тем самым технология получения фтороводорода переходит в разряд безотходных.

Список литературы

1. Федорчук, Ю. М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение / Ю. М. Федорчук. – Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2005. – 111 с.

2. Пат. 3071437 США, НКИ 23-153. Preparation of Hydrogen Fluoride / Quarles C. C. – Оpubл. 1963.

3. Кузьменков, М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе : учебное пособие / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Мн. : Изд-во Белорусского гос. технол. ун-та, 2003. – 213 с.

4. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ : справ. / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. – Л. : Химия, 1977. – 392 с.

5. Алексеева, Т. А. Совершенствование печного процесса получения фтороводорода / Т. А. Алексеева, Л. Ф. Зарипова, В. П. Пищулин // Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности : материалы Отраслевой научно-технической конференции (ТААЭП-2007), 21 – 24 мая 2007 г., Северск. – Северск, 2007. – С. 86 – 90.

6. Пат. 2161121 Российская Федерация, МПК C01B 7/19, C01F 11/46. Способ получения фтористого водорода и ангидрита / Ю. М. Федорчук ; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 98121759/12 ; заявл. 30.11.1998 ; опубл. 27.12.2000, Бюл. № 36. – 5 с.

7. Амелин, А. Г. Производство серной кислоты / А. Г. Амелин, Е. В. Яшке. – М. : Высшая школа, 1980. – 245 с.

8. Руководство по неорганическому синтезу : в 6 т. : пер. с нем. / под ред. Г. Брауэра. – М. : Мир, 1986. – Т. 6. – 360 с.

9. Пат. 3087787 США, НКИ 423-336. Process for the Production of Hydrogen Fluoride / Flemmert G. L. – Оpubл. 1963.

10. Пат. 4206189 США, НКИ 423-336. Method of Producing Hydrogen Fluoride and Silicon Dioxide from Silicon Tetra-Fluoride / Kosintsev F. I., Novikov V. G., Belov V. Yu., Popov V. P., Snizhko V. V., Pronovich A. S. – Оpubл. 1980.

11. Пат. 6699455 США, НКИ 423-485. Process for Preparing Hydrogen Fluoride in a Rotary Tube Furnace / Bulan A., Esch K., Strabel P. – Оpubл. 2004.

References

1. Fedorchuk Yu.M. *Tekhnogennyy angidrit, yego svoystva, primeneniye* [Technogenic anhydrite, its properties, application], Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2005, 111 p. (In Russ.)

2. Quarles C.C. Preparation of hydrogen fluoride, USA, 1963, pat. 3071437.

3. Kuz'menkov M.I., Kunitzkaya T.S. *Vyazhushchiye veshchestva i tekhnologiya proizvodstva izdeliy na ikh osnove: uchebnoye posobiye* [Astringents and production technology of products based on them: a training manual], Minsk: Izdatel'stvo Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta, 2003, 213 p. (In Russ.)

4. Ryabin V.A., Ostroumov M.A., Svit T.F. *Termodinamicheskiye svoystva veshchestv: spravochnik* [Thermodynamic properties of substances: a reference book], Leningrad: Khimiya, 1977, 392 p. (In Russ.)
 5. Alekseyeva T.A., Zaripova L.F., Pishchulin V.P. *Tekhnologiya i avtomatizatsiya atomnoy energetiki i promyshlennosti* [Technology and Automation of Nuclear Energy and Industry], Proceedings of the Industry Scientific and Technical Conference (TAAEP-2007), 21 - 24 May, 2007, Seversk, 2007, pp. 86-90. (In Russ.)
 6. Fedorchuk Yu.M. *Sposob polucheniya fluoridov vodoroda i angidrita* [A method of producing hydrogen fluoride and anhydrite], Russian Federation, 2000, pat. 2161121. (In Russ.)
 7. Amelin A.G., Yashke Ye.V. *Proizvodstvo sernoy kisloty* [Production of sulfuric acid], Moscow: Vysshaya shkola, 1980, 245 p. (In Russ.)
 8. Brauer G. [Ed.] *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu: v 6 t.* [Guidelines for inorganic synthesis: in 6 volumes], Moscow: Mir, 1986, vol. 6, 360 p. (In Russ.)
 9. Flemmert G.L. Process for the Production of Hydrogen Fluoride, USA, 1963, pat. 3087787.
 10. Kosintsev F.I., Novikov V.G., Belov V.Yu., Popov V.P., Snizhko V.V., Pronovich A.S. Method of Producing Hydrogen Fluoride and Silicon Dioxide from Silicon Tetra-Fluoride, USA, 1980, pat. 4206189.
 11. Bulan A., Esch K., Strabel P. Process for Preparing Hydrogen Fluoride in a Rotary Tube Furnace, USA, 2004, pat. 6699455.
-

Resource- and Energy-Saving Method for Obtaining Hydrogen Fluoride and Hydrite Fluoride

Yu. M. Fedorchuk, V. V. Matvienko, D. V. Naryzhnyy, A. S. Rybin

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Keywords: oleum; production technology; fluoroanhydrite; hydrogen fluoride; calcium fluorosulfonate; fluorosulfonic acid.

Abstract: An ecologically and economically effective technical solution has been developed for the production of hydrogen fluoride and fluorine hydrite by using fluorosulfonic acid in the decomposition technology of fluorspar. The stages of the technology of obtaining hydrogen fluoride and fluorine hydrite are shown: obtaining fluorosulfonic acid itself, decomposition of calcium fluoride with fluorosulfonic acid and hydrolysis of calcium fluorosulfonate with water vapor to form fluorosulfonic acid, recycled, hydrogen fluoride and fluorine hydrite. Experimental data have shown the promise of this technology.

© Ю. М. Федорчук, В. В. Матвиенко,
Д. В. Нарыжный, А. С. Рыбин, 2020