

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ ФТОРИСТОГО АММОНИЯ

Н. П. КУРИН, Н. С. ТУРАЕВ, В. П. ПИЩУЛИН, Ф. И. ТИЩЕНКО

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

1. Получение фторида магния

Производство фтористого водорода — основного промежуточного продукта для получения фтора и различных фтористых соединений — приобретает все большее практическое значение.

Основным промышленным источником для получения фтористого водорода является плавиковый шпат. В последнее время уделяется очень много внимания вопросу извлечения фтора из отходящих газов суперфосфатного производства, поскольку запасы фтора в апатитах и фосфоритах велики.

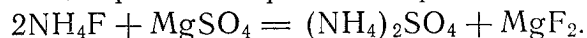
Так, в Италии на суперфосфатных заводах Монтекатини уже более 10 лет получают из отходящих газов в качестве побочного продукта плавиковую кислоту [1].

При переработке апатитов содержащийся в них фтор выделяется в виде четырехфтористого кремния. Для получения фтористого водорода четырехфтористый кремний подвергают как непосредственной переработке пиролизом [2], обработке метаном [3], гидролизу в присутствии серной кислоты, так и переработке через промежуточные фториды, в последнем случае, в частности, получают раствор фтористого аммония и двуокись кремния («белая сажа»). Фтористый аммоний после выпаривания и кристаллизации либо обрабатывают серной кислотой [1, 4] для получения фтористого водорода, либо подвергают термическому разложению или переводят в другие фториды с последующим их разложением до фтористого водорода.

Детально разработаны способы получения фтористого водорода термическим разложением бифторида натрия, полученного при конверсии технического фторида-бифторида аммония с фтористым натрием, а также сернокислотным разложением фтористого кальция, который образуется при обработке раствора фтористого аммония фосфогипсом или отвалом печей получения плавиковой кислоты [5]. Несмотря на большое количество исследовательских работ, до сих пор еще ни один из методов переработки фторсодержащих газов до фтористого водорода не нашел окончательного промышленного оформления. Причиной этого является, прежде всего, малая экономичность способов — большинство способов дает экономический эффект не за счет получения фтористого водорода, а вследствие получения побочных продуктов, как, например, «белая сажа», сульфат аммония и другие. Во многих случаях, в частно-

сти, при пиролизе, применение высоких температур ведет к повышенной коррозии аппаратуры, в методах с бифторидом натрия степень конверсии достигает небольших величин, а оборотные растворы велики по объему; кроме того, в большинстве случаев получается реакционный газ с малой концентрацией фтористого водорода.

Нами разработан способ переработки фторсодержащих газов в безводный фтористый водород через фторид магния. Первую часть схемы — получение раствора фтористого аммония из фторсодержащих газов — мы оставляем без каких-либо изменений. В дальнейшем раствор фторида аммония подвергается обработке сернокислым магнием:



Получающийся при этом фторид магния отфильтровывается и после сушки поступает на сернокислотное разложение, а сернокислый аммоний может быть использован в сельском хозяйстве. Выделяющийся при сернокислотном разложении фтористый водород конденсируется и проходит стадию очистки, а сернокислый магний снова направляется на осаждение MgF_2 .

Таблица 1

Влияние концентрации ионов в растворе на степень осаждения, скорость осаждения и размер наименьших частиц фтористого магния

№ п/п	Концентрация ионов после добавления осадителя, г/л				Степень осаждения, %	Скорость осаждения наименьших частиц м/сек · 10 ⁵	Диаметр наименьших частиц, микрон
	NH_4^+	F^-	Mg^{+2}	SO_4^{-2}			
1	42,50	44,80	30,0	119,0	99,85	0,5	0,8
2	21,60	22,83	14,64	57,5	99,70	0,6	0,9
3	10,64	11,40	7,40	29,1	99,40	0,9	1,2
4	5,32	5,62	3,60	14,5	98,80	3,3	2,2

При улавливании фторсодержащих газов суперфосфатных заводов и после обработки полученного раствора аммиаком и отделения «белой сажи» получается раствор фтористого аммония концентрацией около 10%. Такой раствор применялся нами при осаждении фтористого магния.

Осаждение фторида магния проводилось в реакторе из фторопласта-4 с мешалкой, помещенном в термостат. Раствор осадителя MgSO_4 с избытком 5% от стехиометрического количества подавался непрерывно в течение 30 мин в раствор фтористого аммония при перемешивании. Общее необходимое время реагирования составляло 60 мин., рН среды — 6, температура 75—80°C. Эта температура была выбрана из условия лучшей фильтруемости полученных осадков, применение более высоких температур приводит к разложению фторида аммония на бифторид аммония и аммиак.

Далее, для отыскания условий получения лучше фильтруемых осадков фторида магния определены степень осаждения, скорость осаждения и диаметр наименьших частиц в зависимости от концентрации раствора (табл. 1) и от кислотности среды (табл. 2).

Большая скорость осаждения и соответственно более крупные кристаллы фторида магния характерны для меньших концентраций и большей кислотности среды — средний размер частицы составлял 20—40 микрон, в отдельных случаях частицы достигали 400 микрон в диаметре. Однако одновременно с этим степень осаждения уменьшалась от 99,85% до 95—97%.

Таким образом, оптимальными условиями получения и осаждения кристаллов фтористого магния являются

Таблица 2

Влияние кислотности среды на степень осаждения, скорость осаждения и размер минимальных частиц фтористого магния

№ п/п	рН среды	Степень осаждения, %	Скорость осаждения наименьших частиц, м/сек·10 ⁵	Диаметр наименьших частиц, микрон
1	6	98,8	3,3	2,2
2	5	98,8	4,1	2,5
3	4	98,8	4,3	2,5
4	3	97,0	7,5	3,3
5	1	95,0	13,3	4,4

Примечание: Состав раствора соответствует опыту 4 из табл. 1.

температура — 75—80° С,
 время реагирования — 1 час,
 рН среды — 4—6,
 избыток осадителя — 5%,
 концентрация осадителя — 10%.

При этом степень осаждения составляет более 99%.

Важной характеристикой осадка является удельное объемное сопротивление осадка фильтрованию. Оно было определено на основании уравнения 1 [6]

$$r_0 = \frac{1}{h} \left(\frac{\Delta P \cdot \tau}{\mu \cdot g} - R_{ф.п.} \right), \quad (1)$$

где r_0 — удельное объемное сопротивление осадка фильтрованию, M^{-2} ;

$R_{ф.п.}$ — сопротивление фильтровальной перегородки, M^{-1} ;

h — высота осадка, м;

ΔP — избыточное давление фильтрата, $кг/м^2$;

τ — время, сек;

μ — динамический коэффициент вязкости фильтрата, $\frac{кг \cdot сек}{м^2}$;

g — ускорение свободного падения, $м/сек^2$.

Для сравнения были определены значения удельного объемного сопротивления осадка фильтрованию как для фтористого магния — $5,3 \cdot 10^{13} M^{-2}$, так и для фторида кальция — $1,98 \cdot 10^{14} M^{-2}$ при оптимальных условиях.

Выводы

1. Проведенные исследования показали возможность переработки растворов фтористого аммония на фтористый магний и серноокислый аммоний.

2. Найдены оптимальные условия осаждения фторида магния.

3. Определены значения удельного объемного сопротивления осадка фильтрованию для фтористого магния и фтористого кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Einecke, Die Flußspatlagerstätten der Welt, Dusseldorf, 1956.
2. Н. П. Галкин, В. А. Шубин, Н. С. Крылов. ЖХП, № 9, 635. 1962.
3. Патент ФРГ № 1036827, 1959.
4. И. М. Богуславский и др. ЖХП, № 7, 450—452, 1961.
5. И. М. Богуславский и др. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. Изд. «Наука», М., 1966.
6. В. А. Жужжиков. Фильтрование. Госхимиздат, М., 1961.