

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ ФТОРИСТОГО АММОНИЯ

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

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

2. Исследование кинетики взаимодействия фтористого магния с серной кислотой

Полученный при конверсии фтористого аммония с серноокислым магнием фторид магния после сушки подвергается далее серноокислотному разложению по реакции



Навеска фтористого магния 10 г смешивалась с серной кислотой концентрацией 97,5% и избытком 5% и подвергалась разложению при определенной температуре; выделяющийся фтористый водород поглощался раствором едкого кали. После проведения реакции в течение определенного времени при определенной температуре прореагировавшая масса и раствор из поглотительной системы анализировались на содержание фтор-иона, для этого фтор отгонялся из пробы в виде кремнефтористоводородной кислоты с последующим титрованием дистилата раствором азотноокислого тория в присутствии индикатора ализаринсульфоната натрия [1]. По данным анализа рассчитывалась степень разложения фтористого магния. Результаты исследования в температурном интервале 100–250°С приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, реакция разложения фтористого магния серной кислотой протекает довольно интенсивно в первые 5–10 мин, после чего процесс резко замедляется, и степень разложения растет очень медленно.

Скорость реагирования значительно увеличивается с ростом температуры, так за 5 мин реагирования при 100°С степень разложения фтористого магния достигла величины 39,5%, в то время как при 150° — 56,2%, при 200° — 67,2%, а при 250° — уже 77,0%.

Дальнейшее увеличение температуры до 300°С нецелесообразно, так как полученные данные по степени разложения при 300°С полностью совпадают с таковыми при 250°С, следовательно, оптимальной температурой процесса является 250°С — за 30 мин реагирования при избытке серной кислоты 5% степень разложения фтористого магния составляет 91,3%.

Для обработки кинетических данных нами использовано топохимическое уравнение Казеева — Ерофеева — Колмогорова [2]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества;

к — константа, пропорциональная константе скорости, мин^{-1} ;

τ — время реагирования, мин ;

п — постоянная, определяемая механизмом возникновения и роста ядер реакции.

Графически кинетический анализ экспериментальных данных приведен на рис. 2.

Результаты кинетического анализа (рис. 2) показали, что процесс разложения фтористого магния серной кислотой протекает в две диффузион-

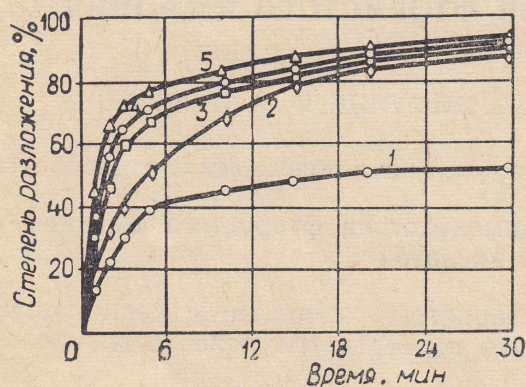


Рис. 1. Зависимость степени разложения фтористого магния серной кислотой концентрацией 97,5% с избытком 5% от времени реагирования при различных температурах: 1 — 100° С, 2 — 150° С, 3 — 200° С, 4 — 230° С, 5 — 250° С

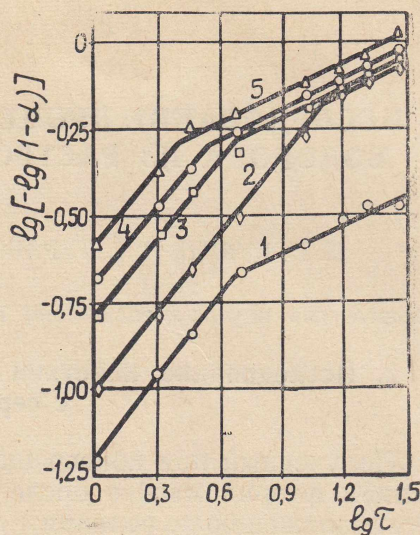


Рис. 2. Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ для процесса сернокислотного разложения фтористого магния при различных температурах: 1 — 100° С, 2 — 150° С, 3 — 200° С, 4 — 230° С, 5 — 250° С

ные стадии, на первой стадии до степени разложения 70—73% постоянная $n=0,718$, на второй — 0,284. Найденные на основании полученных данных и из уравнения Аррениуса значения кажущихся энергий активации по стадиям соответственно равны 16 300 дж/моль и 11 000 дж/моль , выражения для константы скорости в исследованном интервале температур 100—300°С имеют вид соответственно

$$k_I = 24,66 \cdot e^{-\frac{1960}{T}}, \quad (2)$$

$$k_{II} = 13,12 \cdot e^{-\frac{1320}{T}}, \quad (3)$$

а выражения для степени разложения фтористого магния серной кислотой запишутся следующим образом:

$$\ln(1 - \alpha_I) = -24,66 \cdot \tau^{0,718} \cdot e^{-\frac{1960}{T}}, \quad (4)$$

$$\ln(1 - \alpha_{II}) = -13,12 \cdot \tau^{0,284} \cdot e^{-\frac{1320}{T}}. \quad (5)$$

Итак, как по величинам коэффициента n , так и по значениям кажущейся энергии активации, можно сказать, что первая и вторая стадии процесса сернокислотного разложения фтористого магния лежат в диффузионной области реагирования.

Увеличение избытка серной кислоты повышает степень разложения фтористого магния от 91,3% при избытке 5% при температуре 250°С и времени реагирования 30 мин , до 94,0% при избытке 10% и до 97,1%

при избытке 20%. Перемешивание реагирующей массы в процессе увеличивает степень разложения фторида магния серной кислотой концентрацией 97,5% и избытком 20% до ~97,0% при температуре 250°С за 20 мин против 95,0% без перемешивания.

Исходя из вышеизложенного, следует считать оптимальными условиями сернокислотного разложения фторида магния

температуру	— 250°С,
избыток серной кислоты	— 20%,
время реагирования	— 30 мин.

При этом степень разложения фтористого магния достигает 97,1—97,5%, реакционный газ содержит HF—96—97%, SO₂ — менее 0,1%, H₂SO₄—0,2—0,5%, остальное — пары воды и воздух.

Выводы

1. Исследована кинетика сернокислотного разложения фтористого магния серной кислотой в интервале температур 100—300°С.
2. Установлено, что процесс разложения фторида магния серной кислотой удовлетворительно описывается уравнением Казеева-Ерофеева-Колмогорова, причем протекает в две стадии.
3. Кажущаяся энергия активации процесса разложения на первой стадии до степени разложения фтористого магния 70—73% составляет 16,3 кДж/моль, на второй — 11,0 кДж/моль.
4. Определены оптимальные условия проведения процесса сернокислотного разложения фтористого магния.
5. Общий выход фтора из раствора фтористого аммония в безводный фтористый водород составляет 96—97,3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Киселева. Анализ фторсодержащих соединений. Изд. «Химия», М.—Л., 1966.
2. В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Изд. ТГУ, Томск, 1958.