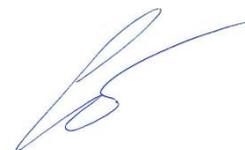


*На правах рукописи*



**КАПУСТИН ВАЛЕНТИН ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА ВОДОРОДА ПРИ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИСПАРЁННОЙ  
ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ С УГЛЕРОДОМ ВО ФРОНТЕ ГОРЕНИЯ  
УГЛЕРОДА В КИСЛОРОДЕ**

Специальность: 01.04.14 –Теплофизика и теоретическая теплотехника.

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2021 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Пашкевич Дмитрий Станиславович**

Официальные оппоненты: **Игнатьева Лидия Николаевна**  
доктор химических наук,  
заведующая лабораторией фторидных материалов  
Института химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук.  
**Крайнов Алексей Юрьевич**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой математической физики  
Национального исследовательского Томского  
государственного университета.

Защита диссертации состоится 6 апреля 2021 года в 15:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.04 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 43, аудитория 210.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://www.dis.tpu.ru>

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.04,  
кандидат технических наук, доцент



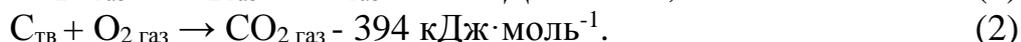
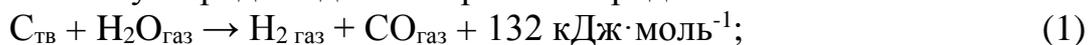
А.В. Гиль

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

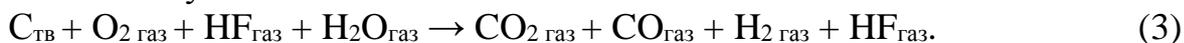
**Актуальность работы.** Безводный фторид водорода (БФВ) с содержанием воды в товарном продукте не более 0,06 % является наиболее распространённым фторирующим агентом в промышленности соединений фтора. С его использованием получают фториды урана в ядерном топливном цикле, фторполимеры, озонобезопасные хладоны, электронные газы и так далее.

В целом ряде промышленных производств в качестве побочного продукта образуется водный раствор фторида водорода (плавиковая кислота): при переработке обеднённого гексафторида урана по методу французской компании «Орано», при получении кварцевого концентрата для микроэлектроники, при производстве тантала и ниобия. Плавиковая кислота (ПК) с содержанием фторида водорода 40 % представляет собой азеотропный раствор, технология разделения которого ректификацией отсутствует. Известны работы по дегидратации плавиковой кислоты фторидом натрия и концентрированной серной кислотой. Перечисленные методы не нашли промышленного применения и в настоящее время не известны промышленные способы получения БФВ из его водного раствора с концентрацией фторида водорода менее 40 %.

В технологии газификации твёрдого топлива хорошо изучена реакция получения водяного газа (РПВГ), которую проводят при температуре выше 1000 К, подавая в слой углерода водяной пар и кислород:



Также известно, что фторид водорода является одним из наиболее термостабильных веществ – степень его термической диссоциации при температуре 2500 К составляет  $19,67 \cdot 10^{-4}$ . Поэтому было предложено исследовать возможность получения фторида водорода из его водных растворов при контакте испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде в предположении, что водяной пар будет взаимодействовать с углеродом по уравнению (1), а фторид водорода останется стабильным химически и термически в этих условиях:



Основным вопросом, который возникает при разработке научных основ предлагаемого метода, является химическая стабильность фторида водорода в условиях проведения реакции получения водяного газа и возможность образования в этих условиях фторидов и оксифторидов углерода, в первую очередь тетрафторида углерода  $\text{CF}_4$  и дифторида-оксида углерода  $\text{COF}_2$ , обладающих высокой термостабильностью (степень диссоциации при 2500 К  $4,62 \cdot 10^{-2}$  и  $5,40 \cdot 10^{-1}$  соответственно).

Преыдушие исследования метода ограничивались расчетами логарифмов констант равновесия для реакций образования фторпроизводных метана. Было показано, что значения десятичных логарифмов констант равновесия для данных реакций малы и находятся в диапазоне от (минус)5,54 до (минус)36,15.

Сведений об экспериментальном исследовании и промышленном освоении метода получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии

испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде в литературе не обнаружено. В настоящей работе проведен расчет составов термодинамически равновесных смесей в системе элементов С-О-Н-Ф при условии избытка углерода, экспериментально определён состав продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения неподвижного слоя углерода в кислороде, определено характерное время конверсии водяного пара в присутствии фторида водорода, предложены схема промышленного реактора и принципиальная технологическая схема установки для получения фторида водорода из его водных растворов, в том числе азеотропного. В ряде технологических процессов образуются водные растворы фторида водорода с содержанием последнего 40 % и 72 %, поэтому именно такие растворы рассмотрены в работе.

**Целью работы.** Создание научных основ промышленной технологии получения фторида водорода из его водных растворов, в том числе азеотропного, при контакте испарённого водного раствора фторида водорода с углеродом во фронте горения неподвижного слоя углерода в кислороде, когда водяной пар взаимодействует с углеродом с образованием водорода и оксида углерода, а фторид водорода остаётся химически и термически стабильным.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. С помощью термодинамических расчётов определить равновесный состав веществ в системе элементов С-О-Н-Ф, установить области изменения параметров (в первую очередь температуры и мольных соотношений элементов), при которых основным фторсодержащим веществом в системе является фторид водорода, а содержание воды в термодинамически равновесной смеси минимально.

2. Создать экспериментальную установку для исследования процесса высокотемпературного взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом, в которой разогрев стационарного слоя углерода достигается путём подачи в него кислорода.

3. Экспериментально исследовать состав продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом в диапазонах параметров, выбранных на основе результатов термодинамических расчетов.

4. Экспериментально оценить характерное время и степень конверсии водяного пара углеродом в присутствии фторида водорода.

5. Разработать принципиальную технологическую схему промышленной установки для получения фторида водорода из плавиковой кислоты предложенным методом.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые по результатам расчёта термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов С-Н-Ф-О, основанного на решении системы уравнений для констант равновесия элементарных реакций с учётом избытка углерода, показано, что в диапазоне температуры 1100-2500 К единственным фторсодержащим веществом в системе является фторид водорода, а фториды и оксифториды углерода отсутствуют.

2. Впервые экспериментально показано, что при контакте испарённой

плавиковой кислоты со стационарным слоем углерода, разогреваемым до 1000-2000 К путём подачи в слой кислорода, фториды и оксифториды углерода не образуются, а фторид водорода остаётся стабильным.

3. Впервые показано, что характерное время конверсии водяного пара на 90 % при его взаимодействии с углеродом во фронте горения углерода в кислороде в присутствии фторида водорода слабо зависит от концентрации фторида водорода в исходной плавиковой кислоте и составляет величину порядка 1-3 секунд при температуре порядка 1500 К.

4. Впервые разработана принципиальная технологическая схема установки для реализации метода получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде с регенерацией тепла, выделяющегося при сжигании оксида углерода и водорода в кислороде воздуха.

**Практическая значимость работы.** На основе проведённого исследования разработана принципиальная технологическая схема получения безводного фторида водорода из плавиковой кислоты, в том числе азеотропной, с регенерацией тепла, выделяющегося при сжигании водорода и оксида углерода в кислороде воздуха, которая может стать основой для создания промышленной технологии. На основе разработанной технологической схемы выпущена технико-экономическая оценка метода получения БФВ из бифторида аммония, в котором второй стадией процесса является обезвоживание 60 %-й плавиковой кислоты углеродом во фронте горения углерода в кислороде. Срок окупаемости проекта составил 5 лет при производительности 10000 тонн БФВ в год.

**Методы исследования.** Для определения термодинамически равновесного состава веществ была создана собственная программная разработка, в основу которой положена система уравнений для констант равновесия элементарных реакций. Избыток углерода учитывали, задавая постоянным давление его паров при выбранной температуре. Верификацию созданного расчётного инструмента осуществляли следующим образом. Результаты расчета равновесного состава смеси для системы элементов С-Н-О, полученные с использованием собственной программы, сравнивали с результатами расчета, полученными автором с использованием программного комплекса «АСТРА.4», с имеющимися в литературе результатами расчёта других авторов и с литературными экспериментальными данными по составу продуктов газификации углерода водяным паром в изотермических условиях. Для экспериментального определения составов газообразных, жидких и твердых продуктов взаимодействия испаренной плавиковой кислоты, кислорода и углерода использовали следующие методы: газовая хроматография, Фурье-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный и титриметрический анализы.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. В термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов С-Н-О-Ф при избытке углерода, в случае если число атомов фтора не превышает число атомов водорода в диапазоне температур от 600 К до 2500 К, единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода. Фториды

и оксифториды углерода, в том числе  $CF_4$  и  $COF_2$ , отсутствуют.

2. В составе продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода.

3. Характерное время конверсии водяного пара на 90 % при взаимодействии с углеродом при температуре порядка 1500 К в присутствии фторида водорода составляет 1-3 с. Присутствие фторида водорода слабо влияет на скорость взаимодействия водяного пара с углеродом в указанных условиях.

4. Предложена принципиальная технологическая схема получения фторида водорода при высокотемпературном взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде. Для сокращения расхода углерода и кислорода нагрев исходных компонентов (раствор фтористого водорода, углерод и кислород) осуществляют за счет тепла, полученного при сжигании водорода и оксида углерода в воздухе.

**Личный вклад автора.** Все результаты работы получены при непосредственном участии автора, либо лично автором. Для определения термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов C-O-H-F в условиях избытка углерода автором было предложено использовать систему уравнений для констант равновесия элементарных реакций, учитывая избыток углерода путём задания постоянным давления его паров при выбранной температуре. С использованием разработанной программы было показано, что в термодинамически равновесной смеси фториды и оксифториды углерода отсутствуют во всём исследованном диапазоне температуры (800-2500 К), а вода отсутствует при температуре выше 1300 К. В составе группы исследователей автор принял участие в создании экспериментальной установки и проведении на ней экспериментов, которые позволили доказать стабильность фторида водорода в условиях проведения реакции получения водяного газа, отсутствие в продуктах процесса фторидов и оксифторидов углерода, оценить время разложения водяного пара углеродом в присутствии фторида водорода. На основе экспериментального исследования, проведенного на лабораторной установке, автором была разработана принципиальная схема опытно-промышленного производства мощностью 3000 тонн БФВ в год.

**Достоверность полученных результатов.** Достоверность полученных результатов обосновывается хорошим согласованием результатов термодинамического расчёта и эксперимента, применением современных аналитических методик при исследовании состава продуктов взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом.

**Апробация работы.** Результаты, полученные в рамках работы над диссертацией, представлены и обсуждены на следующих научных конференциях: 7th Baltic Heat Transfer Conference (Estonia, Tallinn, 2015), 21<sup>st</sup> International Symposium on fluorine chemistry & 6<sup>th</sup> International symposium on fluorous technologies (Italy, Como, 2015), 10-я Всероссийская конференция «Химия фтора» (Россия, Томск, 2015), XV Минский международный форум по тепломассообмену (Беларусь, Минск, 2016), Научно-практическая конференция с международным участием «Неделя науки» (Россия, Санкт-Петербург, 2016,

2017), XXI Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева. Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках (Россия, Санкт-Петербург, 2017), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020» (Россия, Москва, 2020), Санкт-Петербургский Научный Совет по горению и взрыву в составе объединенного Научного Совета по проблемам материаловедения, механики и прочности при Санкт-Петербургском Научном Центре РАН (Россия, Санкт-Петербург, 2020).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 05.608.21.0277, уникальный идентификационный номер проекта RFMEFI60819X0277).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ в том числе: 4 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендуемых ВАК РФ, 5 публикаций в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science и 1 патент на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 34 иллюстраций и 32 таблицу. Список литературы состоит из 75 библиографических ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, показаны научная новизна и практическая значимость проблемы, предложен способ её решения, представлена информация об апробации, публикациях, структуре и объеме диссертации.

**В первой главе** приведён обзор литературы, посвящённой физико-химическим свойствам фторида водорода и других веществ, возможных в системе элементов C-H-F-O, представлены сведения о реакции получения водяного газа и технических устройствах для её проведения. Определены цель и задачи работы.

**Во второй главе** приводятся результаты термодинамического анализа предложенного метода. Расчет изменения энергии Гиббса для реакции (3) и степеней диссоциации продуктов реакции показал, что процесс целесообразно проводить в диапазоне изменения температуры 940-3000 К.

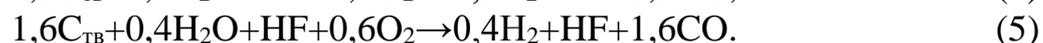
Для того чтобы подтвердить стабильность фтористого водорода в условиях процесса (3), были проведены расчеты термодинамически равновесных составов в системе C-H-F-O с условием избытка углерода при различных температуре и соотношении элементов. Термодинамически равновесный состав веществ определяли двумя способами – с помощью собственной программной разработки (СПР) и с помощью программного комплекса АСТРА.4.

В основу СПР положено решение системы, состоящей из уравнений химического равновесия элементарных реакций, уравнений материального баланса и уравнения Дальтона. Неизвестными в этой системе являлись парциальные давления компонентов смеси. Для того, чтобы учесть избыток углерода в системе, его давление задавали постоянным и равным давлению

насыщенного пара при выбранной температуре, при этом углерод отсутствовал в уравнениях материального баланса. Данную систему уравнений решали для выбранных термостабильных соединений в системе элементов С-Н-О-Ф. На основе литературных данных была составлена выборка таких соединений, она включала в себя  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{COF}_2$  и  $\text{HF}$ .

Расчёт термодинамически равновесного состава в ПК АСТРА.4 основан на поиске максимума энтропии смеси веществ при различных концентрациях компонентов. Различие результатов расчёта термодинамически равновесного состава веществ в системе элементов С-Н-О, полученных с использованием собственной программы, составило в среднем: 0,38 % при сравнении с результатами, полученными с помощью ПК «АСТРА.4»; 0,47 % при сравнении с результатами расчёта термодинамически равновесного состава; 0,70 % при сравнении с экспериментальными данными по конверсии воды углеродом в изотермических условиях при  $T > 1300$  К. Таким образом, созданная программная разработка пригодна для расчёта термодинамически равновесных составов в исследуемой системе при избытке углерода.

Расчет термодинамически равновесного состава смеси проводили для давления 0,1 МПа в условиях избытка твердого углерода. Соотношение между кислородом, водородом и фтором выбирали так, чтобы смоделировать переработку 40 % и 72 % плавиковой кислоты и при этом учесть подачу кислорода в зону реакции для поддержания необходимой температуры. Для того, чтобы разогреть компоненты исходной смеси до 1500 К и скомпенсировать теплопоглощение при протекании эндотермической реакции получения водяного газа, необходимо, чтобы на моль  $\text{HF}$  приходилось 2,2 моля  $\text{O}_2$  для 40 % плавиковой кислоты (4), и 0,6 моля  $\text{O}_2$  для 72 % плавиковой кислоты (5):



Результаты расчётов состава термодинамически равновесной смеси приведены на рис. 1 в виде графика зависимости мольных концентраций веществ от температуры для соотношения между кислородом, водородом и фтором 4,5:4:1 и 1,6:1,8:1. Тетрафторид углерода и дифторид-оксид углерода в термодинамически равновесной смеси отсутствуют, фторид водорода является единственным фторсодержащим веществом в этой смеси. При температуре выше 1100 К в термодинамически равновесной смеси отсутствует вода и смесь состоит из оксида углерода, водорода и фтористого водорода в широком диапазоне изменения соотношения элементов.

Увеличение числа атомов углерода и кислорода относительно соотношений (4) и (5) практически не приводит к изменению температуры, при которой концентрация воды в термодинамически равновесной смеси становится близкой к нулю. В работе исследовали влияние соотношения атомов фтора и водорода на термодинамически равновесный состав в системе элементов С-Н-Ф-О. Было показано, что, если число атомов фтора превышает число атомов водорода, то в термодинамически равновесной смеси помимо фторида водорода присутствуют другие фторсодержащие вещества – тетрафторид углерода и дифторид-оксид углерода.

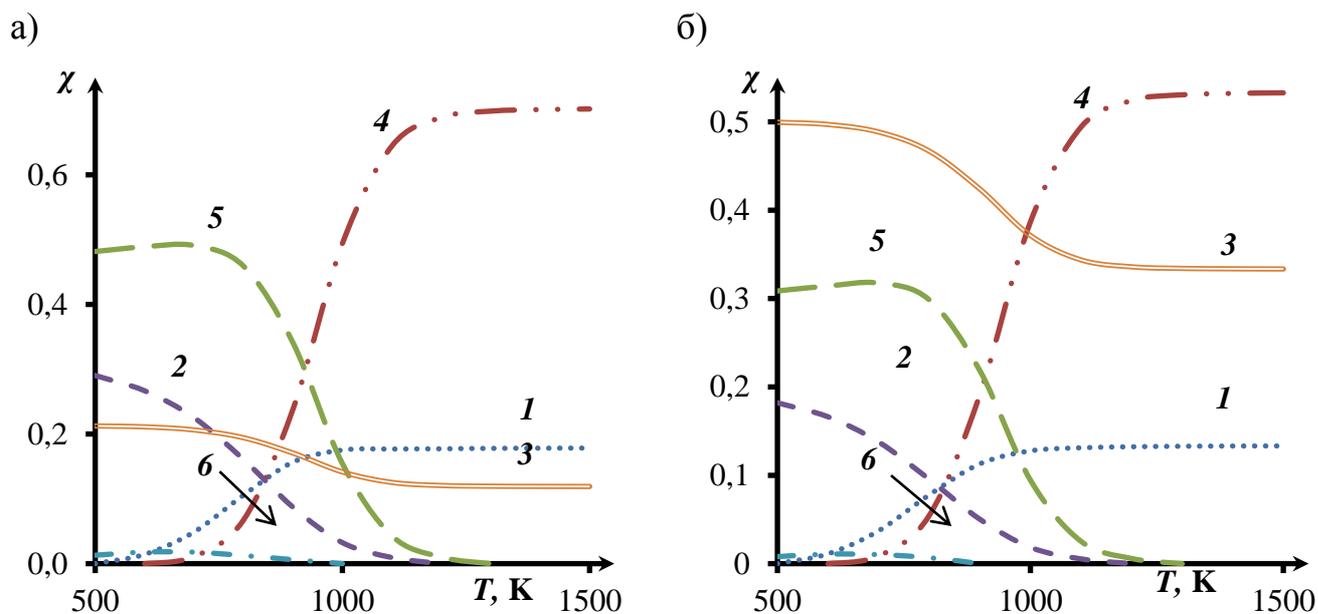


Рисунок 1 – Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов C-O-H-F при избытке углерода. а) соотношение O-H-F: 4,5:4:1 (40 % раствор плавиковой кислоты б) соотношение O-H-F: 1,6:1,8:1 (72 % раствор плавиковой кислоты).  
 1 – H<sub>2</sub>; 2 – H<sub>2</sub>O; 3 – HF; 4 – CO; 5 – CO<sub>2</sub>; 6 – CH<sub>4</sub>.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию процесса взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде на созданной для этого экспериментальной установке.

Для экспериментального определения состава продуктов высокотемпературного взаимодействия водяного пара, фторида водорода и углерода была создана лабораторная установка, рис.2. Стальной цилиндрический реактор 1 объёмом 23 литра, высотой 400 мм и внутренним диаметром 273 мм был оборудован рубашкой охлаждения и системами подвода компонентов и отвода продуктов реакции. За распределением температуры в области выхода газа из форсунки наблюдали с помощью хромель-алюмелевых термопар, установленных в подвижные никелевые чехлы диаметром 6 мм с толщиной стенки чехла 1 мм. Диаметр термоэлектродов термопар составлял 0,5 мм.

Предварительный разогрев слоя углерода осуществляли с помощью съёмного электронагревателя. Двухкомпонентная толстостенная медная форсунка 2 диаметром 28 мм и толщиной стенки 8 мм была оборудована рубашкой охлаждения и служила для подачи в слой гранулированного углерода испаренного водного раствора фторида водорода и кислорода. Кислород подавали в реактор для поддержания температуры выше 1000 К. Испаренный водный раствор фторида водорода поступал в реактор через осевой канал форсунки, а кислород по кольцевому каналу.

Для охлаждения форсунки в верхней ее части была смонтирована термостатирующая рубашка охлаждения. Температура теплоносителя в рубашках охлаждения реактора и форсунки составляла 370 К. На выходе газообразных продуктов из реактора были установлены низкотемпературные никелевые теплообменники 6 и 7, сборник конденсируемых продуктов реакции 8, щелочной абсорбер 9 и система сжигания CO и H<sub>2</sub> в кислороде воздуха 12.

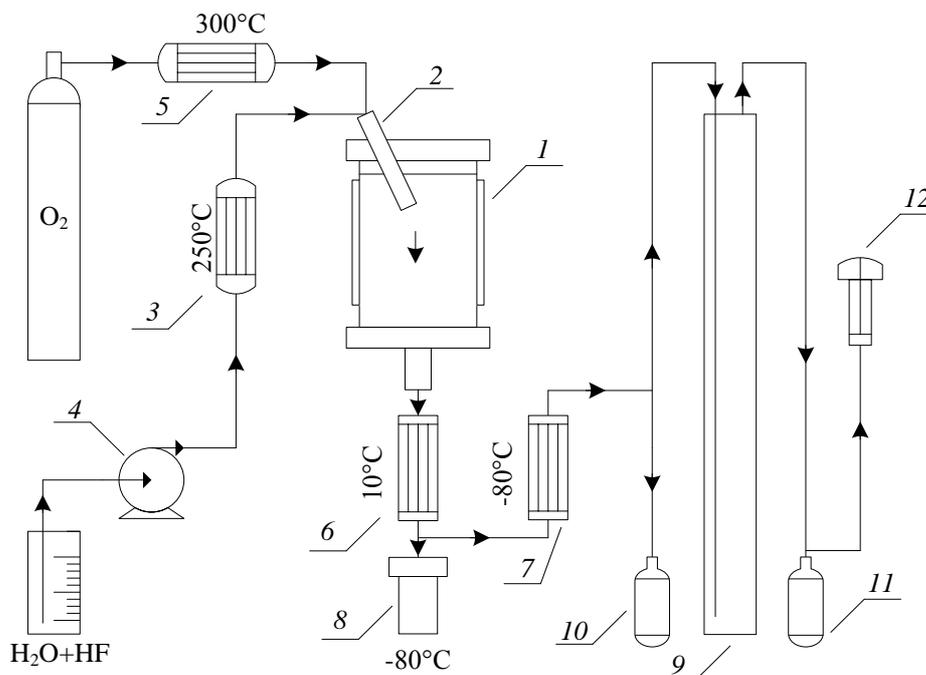


Рисунок 2 – Упрощенная схема экспериментальной установки: 1 – реактор; 2 – двух-компонентная форсунка; 3 – испаритель и перегреватель плавиковой кислоты; 4 – перистальтический насос; 5 – теплообменник для нагрева  $O_2$ ; 6 – охладитель; 7 – конденсатор HF; 8 – сборник HF; 9 – щелочной абсорбер с KOH; 10, 11 – никелевые ампулы для отбора газовых проб для анализа; 12 – устройство сжигания смеси CO и  $H_2$  в кислороде воздуха.

Опыты проводили при двух способах установки форсунки 2 в реакторе 1. В положении I форсунку устанавливали в наклонный штуцер верхнего фланца реактора под углом в  $65^\circ$ , при этом срез форсунки располагался на вертикальной оси реактора. В положении II форсунку устанавливали в осевой штуцер нижнего фланца.

В начале опыта в реактор 1 (рис. 3 а) загружали гранулированный графит до уровня верхней крышки, при этом средняя масса засыпки составляла 16 кг. Толщина слоя графита над выходом из форсунки составляла 125-130 мм. Для предварительного разогрева слоя углерода у среза форсунки до 900 К использовали съемный кварцевый электронагреватель.

После того, как графит вблизи форсунки нагревался до температуры 900 К, съемный электронагреватель извлекали из реактора, а на его место устанавливали чехол с термопарой. Для дальнейшего разогрева слоя углерода и поддержания температуры выше 1000 К через форсунку подавали кислород.

Для того чтобы исключить возможность конденсации паров воды и фторида водорода на внутренних поверхностях форсунки, кислород перед подачей в реактор разогревали до 600 К в теплообменнике 5. После формирования высокотемпературной области горения углерода в кислороде с помощью перистальтического насоса 4 из емкости с плавиковой кислотой подавали с заданным расходом водный раствор фторида водорода в испаритель-перегреватель 3, где поддерживали температуру 650 К.

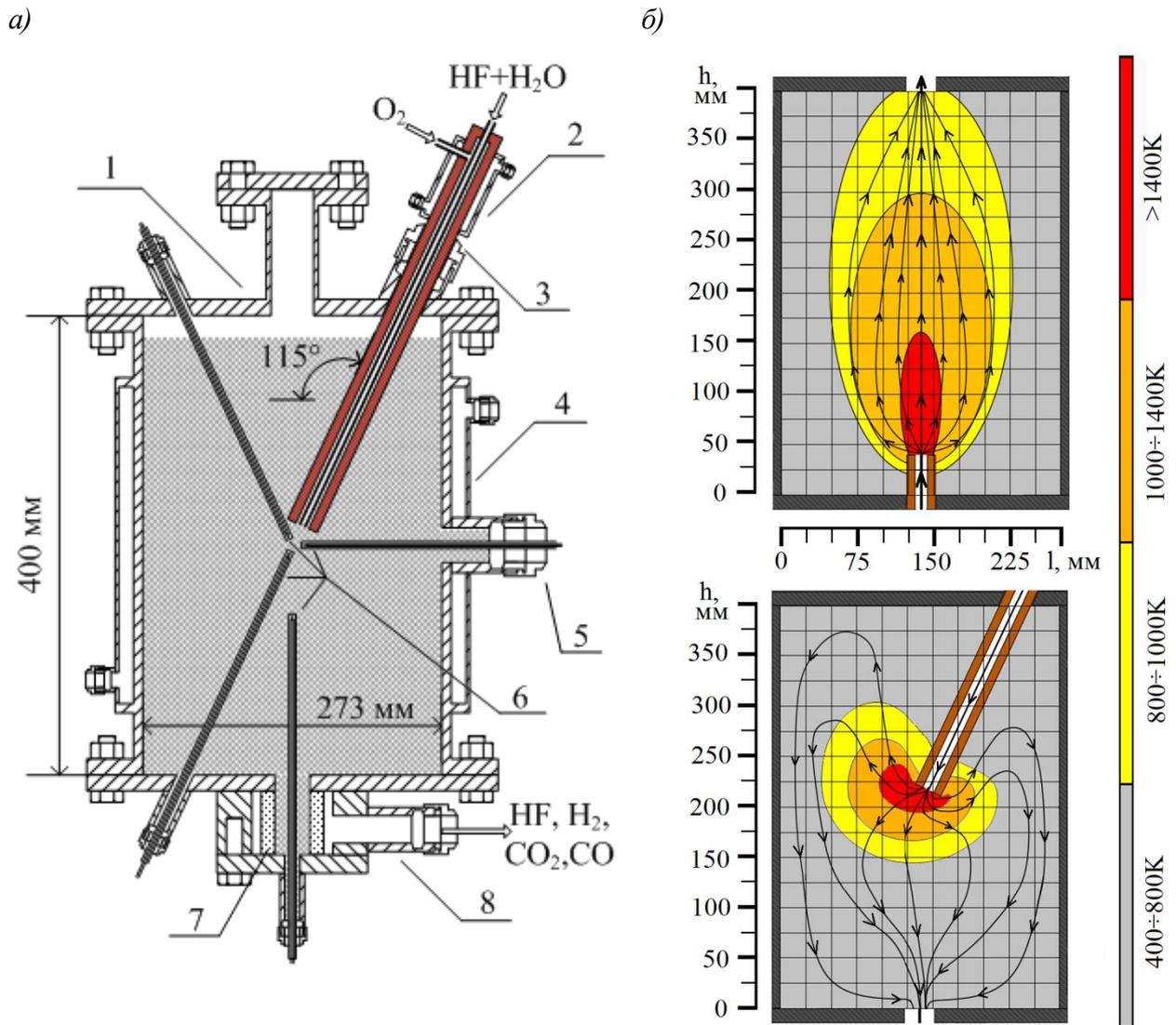


Рисунок 3 – а) Реакторный узел: 1 – реактор, 2 – термостатирующая рубашка охлаждения форсунки; 3 – двухкомпонентная форсунка; 4 – термостатирующая стенку рубашка охлаждения реактора; 5 – боковой штуцер реактора; 6 – подвижные чехлы термопар; 7 – металлокерамический никелевый фильтр; 8 – система отвода продуктов реакции; б) Экспериментально измеренные распределения температуры в реакторе для положений I и II форсунки; показаны предполагаемые линии тока газа.

Далее испаренная и перегретая смесь паров воды и фторида водорода поступала через форсунку в слой нагретого углерода. С помощью термопар, меняя положение их спаев в защитных чехлах, оценивали границы и характерные размеры области в слое графита, где температура превышала 1000 К, а равновесие реакции (3) сдвинуто вправо. Продукты процесса конденсировали в низкотемпературном теплообменнике 7 при (минус)80 °С и собирали в охлаждаемой ёмкости 8. Для улавливания не сконденсировавшегося HF газовый поток после сборника направляли в щелочной абсорбер 9.

Пробы для хроматографического и спектрального анализов газообразных продуктов реакции отбирали до и после абсорбера 9 в никелевые ампулы 10 и 11 соответственно (ампулы были пассивированы фтором). В течение одного опыта пробы для газового анализа отбирали от трех до пяти раз. Водород и оксид углерода, образовавшиеся при высокотемпературном взаимодействии углерода и

водяного пара, сжигали в кислороде воздуха в устройстве 12. После проведения опыта реактор продували инертным газом, углеродный материал охлаждали, перемешивали и отбирали пробу.

Для экспериментального исследования использовали графит искусственный измельченный ГИИ-А с насыпной массой  $840 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , характерным размером гранулы около 5 мм, содержанием основного вещества не менее 99 %, зольностью не более 1 %, содержанием влаги и серы не более 1 % и 0,05 % соответственно. Для того, чтобы определить влияние фтористого водорода на РПВГ, были проведены опыты с водой  $S(\text{HF})=0 \%$ . Объемный расход кислорода в опытах выбирали так, чтобы не происходило псевдооживления слоя графита, его максимальное значение составляло  $129 \text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$ . Диапазон изменения расхода испаренного водного раствора фторида водорода составлял  $5\text{-}85 \text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Исследование состава газообразных продуктов процесса проводили методами газовой хроматографии и инфракрасной Фурье-спектроскопии. Применяли хроматограф марки «Кристалл 2000М» с детектором по теплопроводности и двумя насадочными колонками длиной 3 м каждая с сорбентами Porapac Q 80/120 (для обнаружения  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ) и СаА фракция 0,25-0,40 (для обнаружения  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ ). ИКФС использовали для определения концентрации в газовых образцах дифторида-оксида углерода  $\text{COF}_2$ . Для ИКФС применяли прибор Shimadzu FTIR-8400S с разрешением  $0,85 \text{ см}^{-1}$  и размерами кюветы  $200 \times 230 \times 170 \text{ мм}$ . Исследование состава жидких продуктов реакции проводили двумя методами: титрование нитратом циркония с использованием индикатора феноловый красный (идентификация HF) и потенциометрическое определение концентрации фтор-иона (измерение концентрации плавиковой кислоты) с помощью фтор-селективного электрода.

Для определения состава примесей в графите его анализировали с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра FTIR-8400S и эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000. Для определения количества адсорбированного и интеркалированного фторида водорода в отработанном графите его подвергали обработке водными растворами щелочи, в которых фтористый водород взаимодействует с фторидом натрия. Отработанный графит, в количестве 100 г загружали в колбу, приливали 100 г 0,4 %-го гидроксида натрия и нагревали до температуры кипения реакционной массы при непрерывном перемешивании. Реакционную массу выдерживали при температуре кипения в течение двух часов. По окончании эксперимента реакционную массу отфильтровывали и фильтрат подвергали анализу на остаточное содержание гидроксида натрия методом кислотного-основного титрования. По полученным данным вычисляли количество фтористого водорода, адсорбированного и интеркалированного в графите.

Для определения возможного наличия твёрдого полифторида углерода  $(\text{CF}_x)_n$  в отработанном графите образец последнего массой несколько десятков граммов помещали в герметичную никелевую ампулу, заполненную азотом, нагревали до  $600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение 2 часов, измеряли убыль веса и анализировали газовую фазу хроматографически на наличие в ней тетрафторида углерода и других газообразных фторуглеродов, которые являются продуктами

термического разложения ( $CF_x$ )<sub>n</sub>.

На рис. 3 (б) приведены распределения температуры, зафиксированные термопарами для двух вариантов установки форсунки. При положении I в реакторе формировалась асимметричная высокотемпературная зона, форма которой была близка к шарообразной. При положении форсунки II в реакторе формировалась симметричная высокотемпературная область в виде эллипсоида, вытянутого в вертикальном направлении. Измерением температуры было показано, что графит разогревали до температуры достаточной для протекания реакции водяного газа - в слое вблизи выхода газовых потоков из форсунки температура превышала 1400 К. При этом необходимо учитывать, что никелевые трубки, в которых были установлены термопары, искажали поле температуры за счёт своей теплоёмкости и теплопроводности, поэтому измеренные температуры были ниже реально существовавших в слое.

Характерный размер зоны с температурой выше 1000 К в положении I составлял примерно 13-15 см, а в положении II формировалась область с характерными значениями высоты 26 – 28 см и ширины 12-14 см. При одном и том же значении расхода газообразных компонентов время пребывания водяного пара в высокотемпературной ( $T > 1000$  К) зоне в положении II было выше примерно на 70 %, чем в положении I. Было установлено, что при продолжительности подачи водного раствора фторида водорода в реактор на уровне 3-4 часов максимальная регистрируемая термопарами температура достигала значения 1700 К и после этого менялась мало. Это связано с охлаждением зоны реакции набегающим газовым потоком и лучистым потоком тепла на охлаждаемую форсунку.

Результаты анализов показали, что газообразными компонентами реакционной смеси являются  $CH_4$ , CO,  $CO_2$ ,  $O_2$ , HF,  $H_2O$  и  $H_2$ . Тетрафторид углерода и другие перфторуглероды, дифторид-оксид углерода и другие оксифториды углерода в продуктах процесса обнаружены не были с точностью до  $10^{-2}$  %. В таблице 1 приведён характерный состав газовой фазы после конденсатора фтористого водорода 7. Таким образом, с помощью хроматографии и ИКФС было показано, что в условиях опыта фториды и оксифториды углерода не образуются, т.е. фторид водорода не взаимодействует с углеродом и его оксидами. С помощью анализа на F-ион титрованием нитратом циркония в присутствии индикатора метилового красного было показано, что жидкость, собираемая в сборнике 8, представляет собой водный раствор фторида водорода. В таблице 2 приведены характерные концентрации фторида водорода и количество собранного HF в сборнике 8 и абсорбере 9.

Определение состава примесей в графите методами ИКФС и эмиссионной спектроскопии позволило сделать вывод, что основными примесями в исходном графите являлись силикаты кальция и железа, а в отработанном графите – гексафторсиликаты этих же металлов.

Выщелачивание графита, использованного в опытах, показало, что количество фторида водорода, содержащегося в отработанном графите составляет величину порядка 1,5 г на 1 кг графита. При длительности опыта по взаимодействию испарённой плавиковой кислоты с графитом порядка 4 часов и

расходе плавиковой кислоты порядка  $50 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$  количество фторида водорода, поглощённого графитом составляло величину порядка 10 % от количества фторида водорода, поданного в реактор. Полифторид углерода  $(\text{CF}_x)_n$  в графите, извлечённом из реактора после опыта, отсутствовал.

Таблица 1 – Характерный состав газообразных продуктов процесса после конденсатора фторида водорода

Вещество	$\text{CF}_4$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CH}_4$	$(\text{HF})_n$	$\text{COF}_2$
Характерная концентрация, об. %	-	70	20	10	0.5	0.1	0.1 $n = 4$	-
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-128	-191	-57	-253	-183	-162	19 $^\circ\text{C}$	-84
Способ определения	Газовая хроматография						Потенциометрия	ИКФС
Точность определения	$10^{-2}$ об. %							

Таблица 2 – Концентрация фтористого водорода и количество собранного фтористого водорода в сборнике 8 и абсорбере 9

Положение форсунки	Начальная концентрация ПК	$\text{HF}_{\text{собранный}} / \text{HF}_{\text{поданный}}$		Концентрация ПК	
		Сборник 8	Абсорбер 9	Сборник 8	Абсорбер 9
I	40 %	75-86 %	8-12 %	44-67 %	2-9 %
	72 %	78-86 %	11-13 %	81-89 %	3-23 %
II	40 %	75-82 %	8-11 %	65-93 %	2-10 %
	72 %	73-83 %	7-15 %	95-97 %	4-18 %

Количество HF, собранного в конденсаторе и в щелочном абсорбере, отнесённое к количеству HF, поданного в течение опыта в реактор, менялось от 88 % до 94 %. Количество адсорбированного и интеркалированного графитом HF составляло около 10 %. Количество фторида водорода, прореагировавшее с образованием гексафторсиликатов металлов составляло величину порядка 0,1 %.

Материальный баланс по HF сводился с точностью порядка 5 %. Таким образом, было показано, что фторид водорода не участвует в реакциях с углеродом и его соединениями в условиях проведения реакции взаимодействия воды с углеродом во фронте горения углерода в кислороде.

Одним из параметров, определяющих эффективность предлагаемого метода получения фторида водорода, является конверсия водяного пара при высокотемпературном контакте с углеродом  $K$ :

$$K = \left(1 - \frac{H_2O_{\text{вых}}}{H_2O_{\text{вх}}}\right) \cdot 100 \% ; \quad (6)$$

где  $H_2O_{\text{вых}}$  – количество воды на выходе из реакторного узла,  $H_2O_{\text{вх}}$  – количество воды на входе в реакторный узел.

Конверсию водяного пара при заданном расходе водного раствора фторида водорода определяли двумя способами: по количеству воды, собранной в приемной емкости 8 и по составу газообразных продуктов на выходе из реактора. Измерения состава газовой фазы на выходе из реактора позволяют рассчитать конверсию водяного пара на основе материального баланса кислорода и водорода, поступающих в реактор в виде водяного пара и молекулярного кислорода и покидающих реактор в виде молекулярного водорода и в составе оксидов

углерода. Расчет конверсии водяного пара по газообразным продуктам реакции  $K_{gas}$  производили по следующей формуле:

$$K_{gas} = \frac{1,125 \cdot W(O_2) \cdot (C_{H_2} + 2 \cdot C_{CH_4})}{W(H_2O) \cdot (2 \cdot C_{CO_2} + C_{CO} + 2 \cdot C_{O_2} - C_{H_2} - 2 \cdot C_{CH_4})} \cdot 100 \% ; \quad (7)$$

где  $W$ ,  $mg \cdot c^{-1}$ , – расход соответствующих компонентов на входе в реактор;  $C$ , об. %, – концентрация соответствующих веществ в газовом потоке на выходе из реактора после конденсации воды и фторида водорода.

Конверсию водяного пара по жидкой фазе  $K_{flu}$  определяли как отношение массы воды, собранной в приемной емкости  $\delta m(H_2O)_{конд}$ , к массе водяного пара, поданной в реактор в составе водного раствора фторида водорода  $m(H_2O)_{подан}$ :

$$K_{flu} = \left(1 - \frac{m(H_2O)_{конд}}{m(H_2O)_{подан}}\right) \cdot 100 \% ; \quad (8)$$

Для того, чтобы определить степень влияния фтористого водорода на РПВГ были построены зависимости конверсии водяного пара  $K_{gas}$  и  $K_{flu}$  от расхода воды, подаваемой в составе раствора HF. Зависимости приведены на рис.4 и рис.5. Конверсия воды, определенная по газообразным продуктам реакции,  $K_{gas}$  достигала 98 %. Характер полученных зависимостей позволяет утверждать, что содержание фтористого водорода не оказывает существенного влияния на скорость РПВГ.

Время контакта водяного пара и углерода в области с температурой выше 1000 К и вне кислородной зоны приблизительно оценивали по соотношению:

$$\tau = \frac{(V_{ВТЗ} - V_{КЗ}) \cdot V_{МП}}{W_{\Sigma}} ; \quad (9)$$

где,  $V_{ВТЗ}$  – объем высокотемпературной области с  $T > 1000$  К,  $cm^3$ ;  $V_{КЗ}$  – объем кислородной зоны,  $cm^3$ ;  $V_{МП}$  – объем межзерновых пустот, %;  $W_{\Sigma}$  – суммарный объёмный расход газа через восстановительную область,  $cm^3 \cdot c^{-1}$ .

На рис. 6 приведены значения конверсии водяного пара  $K_{gas}$  в зависимости от времени пребывания водяного пара в восстановительной зоне с температурой  $T > 1000$  К. Полученные зависимости глубины конверсии от времени контакта углерода с водяным паром в высокотемпературной бескислородной зоне позволяют сделать вывод о том, что реакция (3) проходит практически полностью при времени контакта примерно 1-3 с и это время слабо зависит от исходной концентрации плавиковой кислоты. Полученные значения времени контакта, при которых обеспечена 90 %-я конверсия водяного пара, удовлетворительно согласуются с литературными данными, в которой рассматривалось взаимодействие водяного пара с различными марками графита в отсутствие фторида водорода.

Кроме того, было показано, что концентрация фторида водорода в его исходном растворе не влияет на значение конверсии водяного пара. На основе проведенного анализа данных можно сделать вывод, что фторид водорода практически не оказывает влияния на скорость высокотемпературного взаимодействия водяного пара с графитом при температуре свыше 1000 К.

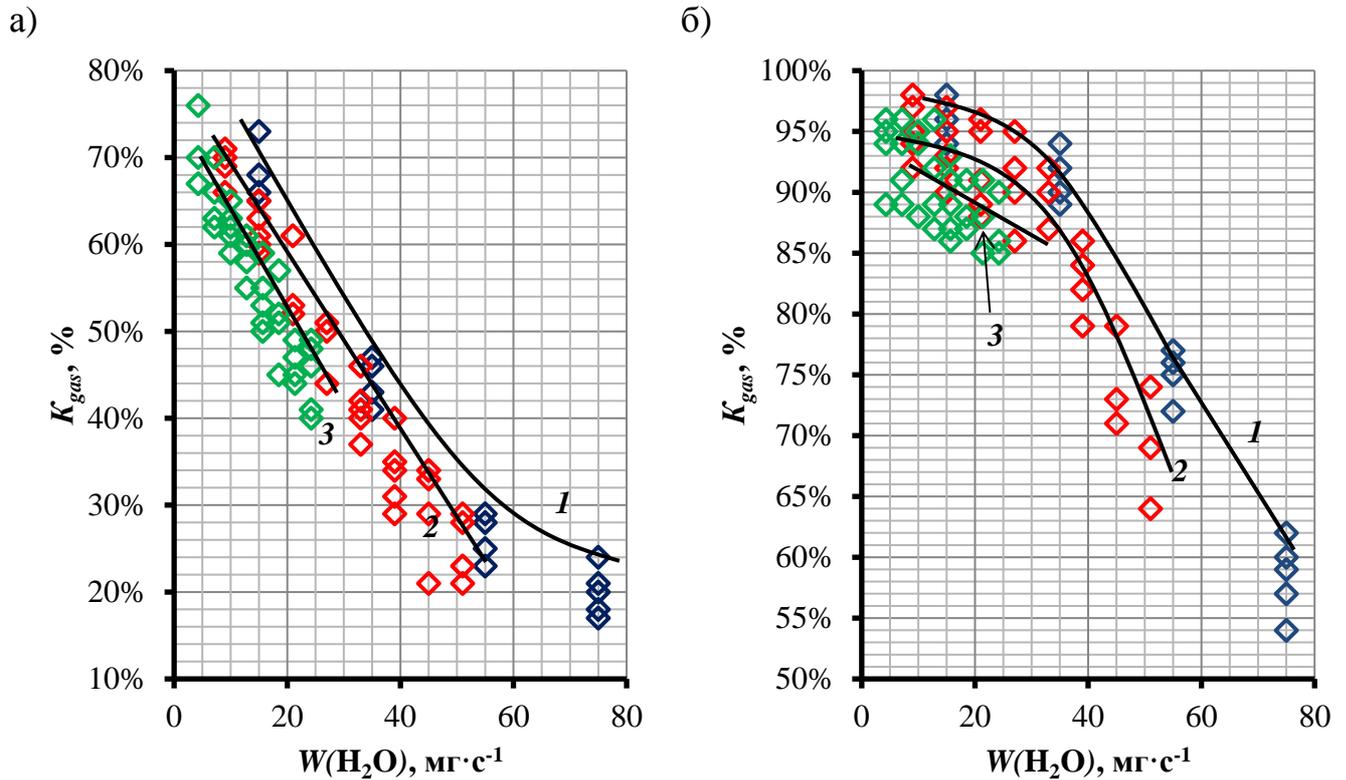


Рисунок 4 – Глубина конверсии водяного пара, определенная по составу газообразных продуктов процесса, в зависимости от расхода воды, подаваемой в составе раствора HF; *a* – положение I, *b* – положение II. 1 –  $C(HF)=0\%$  (вода); 2 –  $C(HF)=40\%$ ; 3 –  $C(HF)=72\%$ .

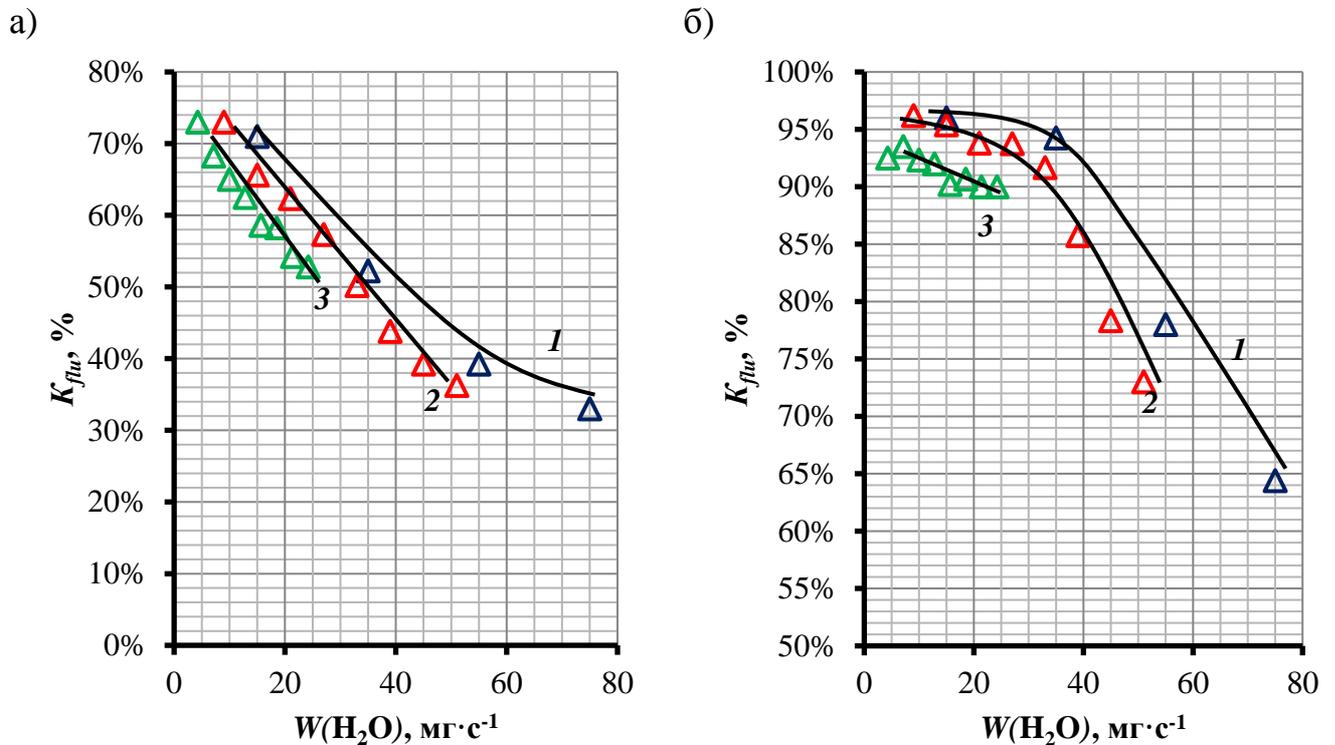


Рисунок 5 – Глубина конверсии водяного пара, определенная по количеству воды, собранной в приемной емкости 8, в зависимости от расхода воды, подаваемой в составе раствора HF; *a* – положение I, *b* – положение II. 1 –  $C(HF)=0\%$  (вода); 2 –  $C(HF)=40\%$ ; 3 –  $C(HF)=72\%$

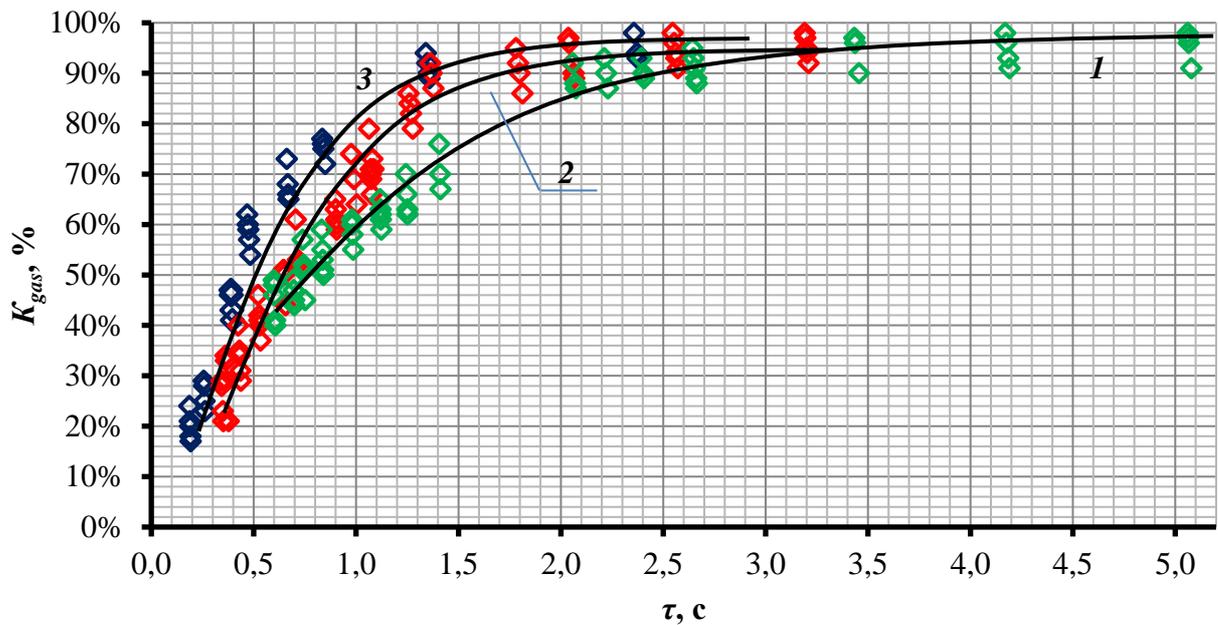


Рисунок 6 – Зависимости конверсии  $K_{gas}$  водяного пара при подаче испаренного водного раствора HF в высокотемпературный слой графита от времени пребывания вне кислородной зоны, в слое с  $T > 1000$  К: 1 –  $C(HF) = 0$  % (вода); 2 –  $C(HF) = 40$  %; 3 –  $C(HF) = 72$  %.

**В четвертой главе** даны технологические рекомендации по разработке промышленной технологии получения БФВ из 40 %-й плавиковой кислоты предложенным методом мощностью 3000 тонн в год по БФВ.

В качестве углеродного материала предложено использовать антрацит марки АС (6-13), ООО "Разрез Восточный", группа «Сибантрацит», с показателями качества: зольность – менее 6,5 %; содержание влаги – менее 10 %; содержание летучих – менее 3,5 %; содержание серы – менее 0,4 %. Удаление влаги, серы и летучих из антрацита предложено осуществлять до подачи углеродного материала в шахту реактора на стадии его подготовки прогревом до температуры 1000 К. Минеральные примеси в антраците состоят оксидов кремния, алюминия, железа, магния и кальция. Термодинамический анализ процессов фторирования примесей антрацита показал, что при температурах, характерных для предложенного процесса, HF взаимодействует с оксидами магния и кальция с образованием их фторидов, оксиды кальция, алюминия и железа частично фторируются с образованием  $SiF_4$  газ,  $AlF_3$  тв и  $FeF_2$  тв. Фториды железа и алюминия обладают относительно невысокой температурой кипения (возгонки) (1343 К и 1548 К соответственно) и будут покидать реакционную область вместе с  $SiF_4$  газ. Элементарное железо, не прореагировавшие оксиды кремния, железа и алюминия, тугоплавкие фториды кальция и магния будут покидать реактор через нижний затвор в твердом состоянии. Для промышленной реализации переработки 40 %-й плавиковой кислоты при производительности 3000 тонн в год по БФВ было предложено использовать стандартный слоевой газификатор углерода компании «Lurgi» с твердым шлакоудалением объемом  $20 \text{ м}^3$ , высотой 8 м и внутренним диаметром 1,75 м рис.7. Конструкционные элементы реактора выполнены из коррозионно-стойкой стали марки 06ХН28МДТ, футеровка шахты выполнена из керамики  $CaF_2$  толщиной 100 мм.

Расходные коэффициенты компонентов приведены в таблице 3. Была разработана схема опытно-промышленной установки по переработке 40 %-го водного раствора

фторида приведена, рис. 8. В реактор *11* подают исходные вещества, которые предварительно нагревают с использованием теплоты сжигания водорода и оксида углерода для снижения расхода кислорода.

Таблица 3 – Расходные коэффициенты для установки по переработке 40 %-й ПК

	$C_{ТВ}$	$O_2$	$HF+H_2O$
$W, \text{Г} \cdot \text{С}^{-1}$	151	147	251
$K_{HF}, \text{КГ} \cdot \text{КГНФ}^{-1}$	1,42	1,38	2,35
$K_{HF}, \text{МОЛЬ} \cdot \text{МОЛЬНФ}^{-1}$	2,36	0,86	2,5

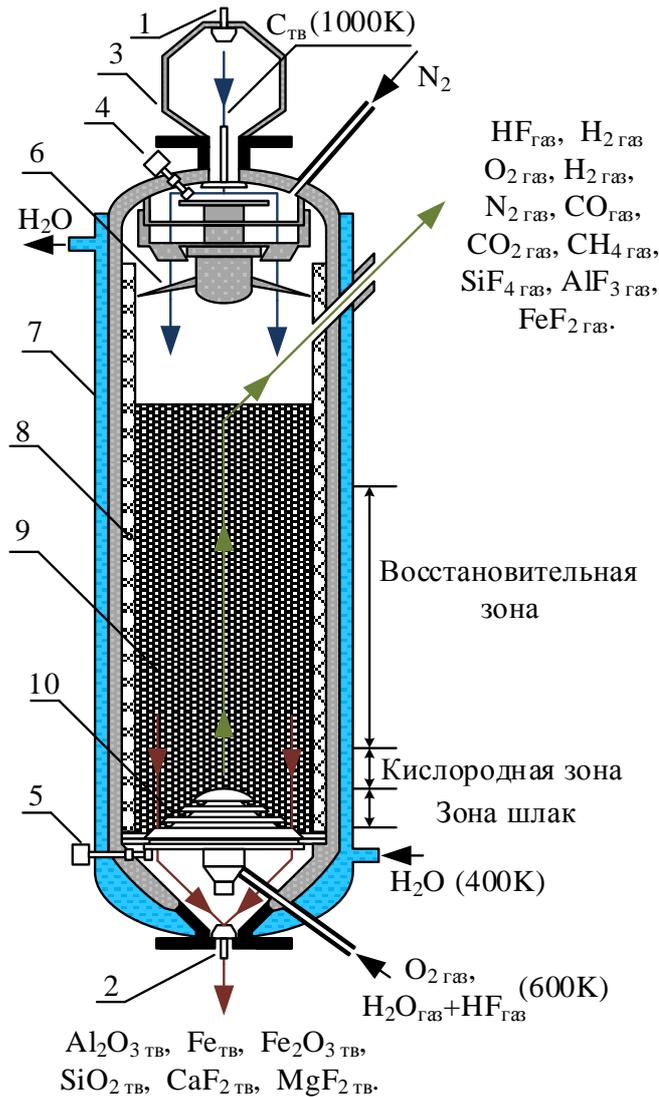


Рисунок 7 – Схема реактора для промышленной реализации предложенного метода.

- 1 – секторный затвор углеродного материала;
- 2 – секторный затвор;
- 3 – бункер с углеродным материалом;
- 4 – привод распределителя;
- 5 – привод колосниковой решетки;
- 6 – распределитель углеродного материала;
- 7 – рубашка охлаждения;
- 8 – футеровка из  $CaF_2$ ;
- 9 – стационарный слой углеродного материала;
- 10 – колосниковая решетка.

Продукты процесса, состоящие из  $H_2O$ ,  $HF$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SiF_4$ ,  $AlF_3$ ,  $FeF_2$ , покидают реактор в газообразном состоянии. В конденсаторе *15* из потока отделяют  $AlF_3$  и  $FeF_2$ . Далее с применением двухступенчатых теплообменников и компрессора из потока выделяют  $HF$ ,  $SiF_4$  и  $H_2O$  и направляют этот поток на стадию ректификации для разделения  $HF$ ,  $SiF_4$ , и азеотропной плавиковой кислоты, которую направляют в рецикл.

После конденсаторов газовый поток, состоящий преимущественно из  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$  направляют на нейтрализацию. После нейтрализации поток направляют на сжигание водорода и оксида углерода в кислороде воздуха.

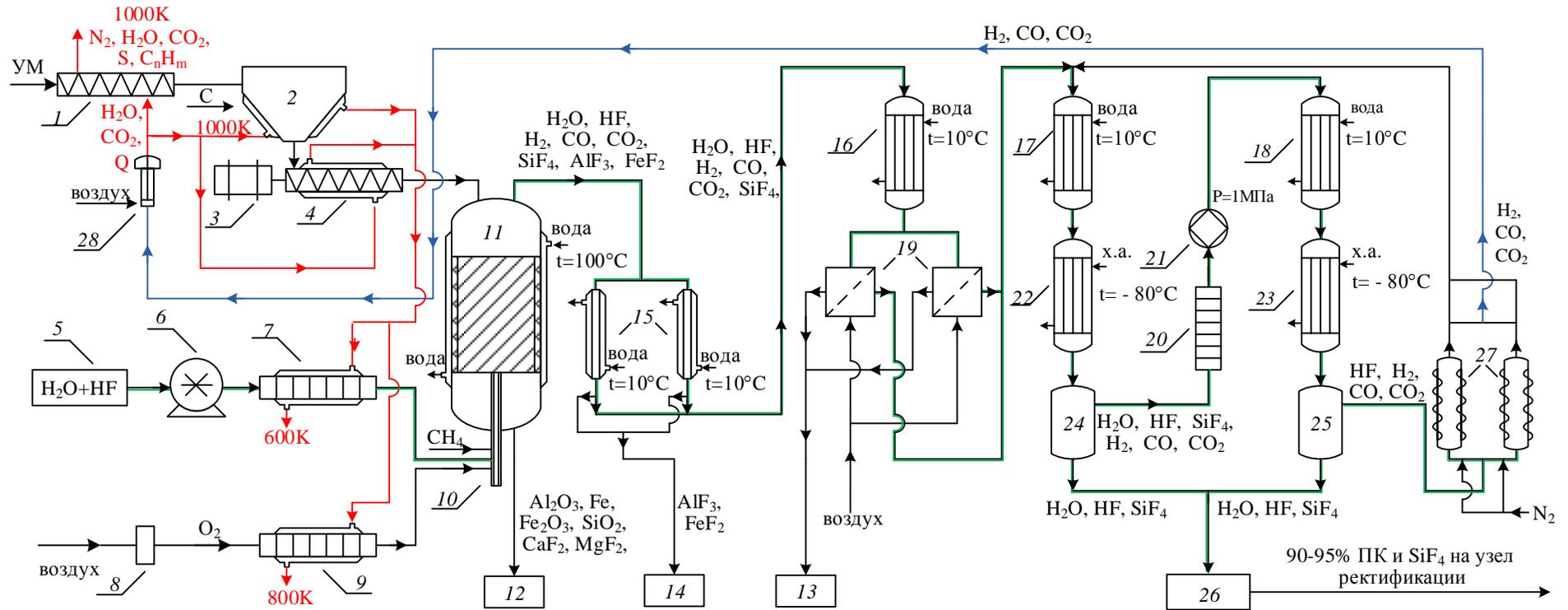


Рисунок 8 – Принципиальная схема опытно-промышленной установки

1 – шнек подготовки углеродного материала; 2 – дозировочный бункер; 3 – электродвигатель; 4 – шнек-дозатор; 5 – ёмкость с плавиковой кислотой; 6 – дозировочный насос для плавиковой кислоты; 7 – испаритель перегреватель; 8 – установки получения кислорода из воздуха; 9 – нагреватель кислорода; 10 – форсуночный блок; 11 – реактор; 12, 13 – ёмкость для сбора твёрдых отходов; 14 – ёмкость для сбора  $\text{AlF}_3$  и  $\text{FeF}_2$ ; 15 – конденсатор  $\text{AlF}_3$  и  $\text{FeF}_2$ ; 16-18 – кожухотрубный теплообменник; 19 – металлокерамические фильтры; 20 – электрический нагреватель; 21 – компрессор; 22-23 – конденсатор плавиковой кислоты; 24-25 – сборник плавиковой кислоты; 26 – приёмная ёмкость плавиковой кислоты; 27 – адсорберы с  $\text{NaF}$ ; 28 – устройство для сжигания  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

**В заключении** диссертационной работы изложены полученные расчётные и экспериментальные результаты и представлены основные выводы работы.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов С-Н-О-Ф при избытке углерода, в случае если число атомов фтора не превышает число атомов водорода в диапазоне температуры от 600 К до 2500 К единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода. Фториды и оксифториды углерода, в том числе  $\text{CF}_4$  и  $\text{COF}_2$ , отсутствуют.
2. Экспериментами на лабораторной установке показано, что фториды и оксифториды углерода отсутствуют в продуктах взаимодействия испарённой плавиковой кислоты с углеродом во фронте горения углерода в кислороде при  $T \sim 1500$  К с точностью до  $10^{-2}$  %. Фторид водорода в этих условиях остаётся термически и химически стабильным.
3. Конверсия воды при подаче испарённой плавиковой кислоты в зону горения углерода в кислороде достигала 95 %. Характерное время конверсии воды на 90 % составило от 1 с до 3 с в зависимости от концентрации кислоты. Времена конверсии удовлетворительно согласуются с литературными данными по реакции получения водяного газа. Фтористый водород не оказывает существенного каталитического или ингибирующего влияния на скорость реакции водяного пара с углеродом при температуре порядка 1500 К.
4. Результаты расчёта состава термодинамически равновесной смеси согласуются с результатами экспериментов.
5. Разработана принципиальная схема опытно-промышленного производства БФВ из 40 %-й плавиковой кислоты мощностью 3000 тонн в год по БФВ.
6. Метод высокотемпературного взаимодействия водяного пара с углеродом может стать основой промышленной технологии концентрирования плавиковой кислоты, в том числе азеотропной.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

#### Публикации в изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ

1. **Капустин, В.В.** Стабильность фторида водорода в высокотемпературной зоне восстановления воды углеродом / Д.С. Пашкевич, Ю.И. Алексеев, В.Б. Петров, Д.А. Мухортов, П.С. Камбур, В.В. Капустин, С.А. Марков, Б.М. Ласкин, В.Г. Макотченко // Химическая промышленность. – 2015. – Т. 92. – №5. – С. 211–220.
2. **Капустин, В.В.** Конверсия водяного пара при взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом / В.В. Капустин, Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, В.Б. Петров, Ю.И. Алексеев // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2019. – Т. 12., – №1. – С. 105–116.
3. **Капустин, В.В.** Получение фторида водорода из гексафторида урана в режиме горения / Д.С. Пашкевич, А.Р. Зимин, Ю.И. Алексеев, Д.А. Мухортов, П.С. Камбур, В.Б. Петров, Д.А. Баженов, П.А. Смолкин, В.В. Капустин // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного

политехнического университета. Физико-математические науки. – 2020. – Т. 13. – № 4. – С. 149–161.

4. **Капустин, В.В.** Выбор конструкции транспортного контейнера для облученного графитового замедлителя ядерных реакторов типа РБМК-1000 / Федорович Е.Д., Калютник А.А., Ившин А.В., Ананьев А.Н., Пашкевич Д.С., Плетнев А.А., Капустин В.В. // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2019. – № 4 (18). – С. 17–25.

#### **Публикации в изданиях, входящих в базы Scopus и Web of Science**

5. **Kapustin, V.V.** Stability of hydrogen fluoride under water-gas-reaction conditions / V.V. Kapustin, D.S. Pashkevich, V.A. Talalov, D.A. Mukhortov, Yu.I. Alekseev, V.B. Petrov, P.S. Kambur, M.P. Kambur, O.N. Voznyuk // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2019. – Vol. 92 – № 4. – p. 889–898.

6. **Kapustin, V.V.** Effect of Moderator–Coolant Chemical Interaction on Accident Development in the No. 4 Unit of the Chernobyl NPP / D.S. Pashkevich, E.D. Fedorovich, V.V. Kapustin // Atomic Energy. – 2018. – Vol. 123 – № 6. – p. 384–388.

7. **Kapustin, V.V.** Direct fluorination of poly-2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide in perfluorinated liquid medium / I.A. Blinov, D.A. Mukhortov, Y.P. Yampolskii, M.P. Kambur, P.S. Kambur, V.V. Kapustin, O.N. Vozniuk, E.S. Kurapova, N.A. Belov, A.Y. Alentiev, S.V. Chirkov, G.N. Bondarenko, Y.V. Kostina, S.A. Legkov, A.M. Perepuchov // Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – Vol. 234. – p. 109526.

8. **Kapustin, V.V.** The interaction processes of silicon tetrafluoride and hexafluorosilicates with hydrogen-containing and oxygenated substances: a thermodynamic analysis / A.R. Zimin, D.S. Pashkevich, A.S. Maslova, V.V. Kapustin, Yu.I. Alexeev // St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. – 2020. Vol. 13 – № 1 – p. 92–105.

9. **Kapustin, V.V.** The stability of flame front and the composition of combustion products of ammoniacal oxygen in the presence of hydrogen fluoride / D.S. Pashkevich, D.A. Mukhortov, V.V. Kapustin, P.S. Kambur, E.S. Kurapova, A.R. Zimin, A.S. Maslova // St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. – 2020. – Vol.13 – № 4 – p. 162–175.

#### **Объекты интеллектуальной собственности**

10. Патент РФ на изобретение 2653034, опубликовано 04.05.2018 Бюл. №13 Способ извлечения фторида водорода из его водных растворов. Д.С. Пашкевич, Д.А.Мухортов, В.Б.Петров, Ю.И.Алексеев, **В.В. Капустин**, П.С. Камбур, И.А.Блинов

#### **Научные публикации в прочих изданиях**

11. **Капустин, В.В.** Термодинамика равновесия веществ в системе элементов С-О-Н-F / **В.В. Капустин**, Д.С. Пашкевич, В.А. Талалов // В сборнике: Неделя науки СПбПУ Материалы научного форума с международным участием. Институт прикладной математики и механики. – 2016. – С. 152-154.

12. **Капустин, В.В.** Экспериментальное исследование стабильности фторида водорода в условиях высокотемпературного восстановления воды углеродом /

**В.В. Капустин**, Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, Ю.И. Алексеев, В.Б. Петров // В сборнике: Неделя науки СПбПУ Материалы научной конференции с международным участием. – 2017. – С. 227-230.

13. **Капустин, В.В.** Экспериментальное исследование получения фторида водорода из его водных растворов высокотемпературным восстановлением воды углеродом / **В.В. Капустин**, Д.С.Пашкевич, Ю.И.Алексеев, В.Б.Петров, Д.А.Мухортов, П.С.Камбур, М.П.Камбур // В сборнике: Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах СПб НЦ РАН; Под общ.ред. Ю. В. Петрова. - 2018. – С. 89-95.

14. **Капустин, В.В.** Термодинамический анализ стабильности фторида водорода в условиях проведения реакции получения водяного газа / **В.В. Капустин**, Д.С. Пашкевич, В.А. Талалов // В сборнике: Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах СПб НЦ РАН; Под общ.ред. Ю. В. Петрова. – 2018. – С. 81-88.

15. **Капустин, В.В.** Конверсия водяного пара при взаимодействии испаренной плавиковой кислоты с углеродом / **В.В. Капустин**, Д.С. Пашкевич, Д.А. Мухортов, Ю.И. Алексеев, В.Б. Петров // В сборнике: Неделя науки СПбПУ Материалы научной конференции с международным участием. отв.ред. Я.А. Гатаулин. – 2018. – С. 26-28.