

DOI: 10.18721/JPM.13108

УДК 536.7:536.1:544.341.2:661.487.1:519.6

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ
И ГЕКСАФТОРСИЛИКАТОВ С ВОДОРОД-
И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

**А.Р. Зимин¹, Д.С. Пашкевич¹, А.С. Маслова¹,
В.В. Капустин¹, Ю.И. Алексеев²**

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

² ООО «Новые химические продукты», Санкт-Петербург, Российская Федерация

Термодинамическими расчетами показано, что в системе элементов Si-F-H-O при температуре выше 1300 К основным кремнийсодержащим веществом является диоксид кремния, а основным фторсодержащим – фторид водорода. Указанная температура реализуется при проведении реакций взаимодействия тетрафторида кремния и фторсиликатов с водородсодержащими и кислородсодержащими веществами в режиме горения. Высокотемпературная обработка тетрафторида кремния и фторсиликатов в режиме горения может стать основой промышленной технологии производства фторида водорода.

Ключевые слова: тетрафторид кремния, фторид водорода, диоксид кремния, термодинамическое равновесие, энергия Гиббса

Ссылка при цитировании: Зимин А.Р., Пашкевич Д.С., Маслова А.С., Капустин В.В., Алексеев Ю.И. Термодинамический анализ процессов взаимодействия тетрафторида кремния и гексафторсиликатов с водород- и кислородсодержащими веществами // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 1. С. 92–105. DOI: 10.18721/JPM.13108

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

**THE INTERACTION PROCESSES OF SILICON TETRAFLUORIDE
AND HEXAFLUOROSILICATES WITH HYDROGEN-CONTAINING
AND OXYGENATED SUBSTANCES: A THERMODYNAMIC ANALYSIS**

**A.R. Zimin¹, D.S. Pashkevich¹, A.S. Maslova¹,
V.V. Kapustin¹, Yu.I. Alexeev²**

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation;

² LTD "New Chemical Products", St. Petersburg, Russian Federation

In the paper, the thermodynamic calculations have shown that at the temperatures above 1300 K, the main silicon-containing substance is silicon dioxide in the Si-F-H-O element system, and the main fluorine-containing one is hydrogen fluoride in the same system. The mentioned temperature was realized during the interaction reactions between silicon tetrafluoride, fluorosilicates and hydrogen-containing, oxygen-containing substances in the combustion mode. The high-temperature treatment of silicon tetrafluoride and fluorosilicates in the combustion mode can become the basis of industrial technology for hydrogen fluoride production.



Keywords: silicon tetrafluoride, hydrogen fluoride, silicon dioxide, thermodynamic equilibrium, Gibbs energy

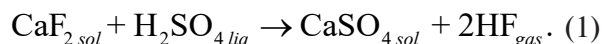
Citation: Zimin A.R., Pashkevich D.S., Maslova A.S., Kapustin V.V., Alexeev Yu.I., The interaction processes of silicon tetrafluoride and hexafluorosilicates with hydrogen-containing and oxygenated substances: a thermodynamic analysis, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 13 (1) (2020) 92–105. DOI: 10.18721/JPM.13108

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Фторид водорода HF является основным фторирующим агентом при производстве фторидов урана в ядерном топливном цикле, хладонов, электронных газов и др. Производство безводного HF достигает 1,5 млн. тонн в год [1, 2].

Фторид водорода получают из плавикового шпата (природный CaF_2) методом серноокислотного разложения [1]:



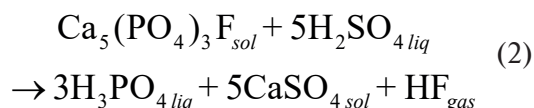
Здесь нижние буквенные индексы выражают агрегатные состояния веществ: твердое (*sol*), жидкое (*liq*) и газообразное (*gas*).

Для производства HF используют только высококачественный плавиковый шпат с содержанием основного вещества не менее 95 % и примесью диоксида кремния не более 1,5 % [1, 2].

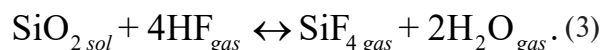
Ежегодное мировое производство плавикового шпата превышает 4 млн. тонн. Основными его производителями являются Китай (свыше 50% всего мирового выпуска), Мексика, Монголия, ЮАР [1, 2].

В Российской Федерации запасы плавикового шпата, необходимого для получения фторида водорода, истощены, и его приходится импортировать. Поэтому разработка альтернативных способов получения фторида водорода является актуальной задачей.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты из фторапатита, где используют реакцию



образуется значительное количество фторида водорода, который при взаимодействии с диоксидом кремния SiO_2 (примесь во фторапатите) образует тетрафторид кремния SiF_4 :



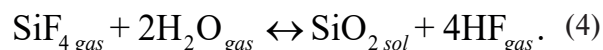
Указанный тетрафторид затем гидролизуют, и полученную гексафторкремниевую кислоту H_2SiF_6 нейтрализуют, а твердые фторсодержащие отходы размещают на шламовых полях.

Количество этих отходов, обращающихся при переработке фторапатита, в пересчете на фтор, составляет около 2 млн. тонн в год. Поэтому данные отходы переработки фторапатита могут стать основным промышленным источником фтора.

В системе химических элементов Si-F-H-O существует большое количество соединений. Часть из них и сведения о взаимодействии этих веществ с водой, водородом и кислородом представлены в табл. 1 [3 – 13]. Из приведенных данных следует, что наиболее стабильными веществами в системе элементов Si-F-H-O являются SiO_2 , HF, SiF_4 , H_2O ; кроме того, видно, что фторид водорода можно получить гидролизом тетрафторида кремния.

Определение температурной области

Для того чтобы определить область температуры, в которой целесообразно проводить гидролиз фторида кремния, необходимо провести расчет зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для следующего процесса:



Известно более десяти кристаллических модификаций SiO_2 . Наиболее устойчивыми из них являются β -кварц, β -тридимит и β -кристобалит, температуры плавления которых составляют 1550, 1680 и 1720 °C соответственно [4]. Теплоемкости и другие термодинамические параметры указанных кристаллических модификаций различаются незначительно (на единицы процентов), поэтому дальнейшие расчеты мы проводили для одной модификации – β -тридимита.

Методика расчета изменения энергии Гиббса приведена в работе [14]. График

Таблица 1

Физико-химические свойства соединений кремния

Соединение	Взаимодействие с водой	Характерная реакция
SiF ₄ Si ₂ F ₆	$3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ $(T = 100\text{ }^\circ\text{C}),$ $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HF}$ $(T > 800\text{ }^\circ\text{C})$	Si ₂ F ₆ → SiF ₂ + SiF ₄ (700 °C)
H ₂ SiF ₆	Существует только в водном растворе	H ₂ SiF ₆ → SiF ₄ + HF
H ₃ SiF H ₂ SiF ₂ HSiF ₃	H ₃ SiF + H ₂ O → 2HF + (SiH ₃) ₂ O	$2\text{H}_3\text{SiF} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_2,$ $4\text{HSiF}_3 \rightarrow 3\text{SiF}_4 + \text{Si} + 2\text{H}_2$ $(20\text{ }^\circ\text{C})$
SiH ₄ , Si ₂ H ₆ , Si ₃ H ₈ , (SiH _x) ₄	$\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2,$ $\text{Si}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 7\text{H}_2$	$\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$ $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ $(400 - 1000\text{ }^\circ\text{C})$
H ₂ SiO ₃ , H ₄ SiO ₄	Малорастворимы	H ₂ SiO ₃ → H ₂ O + SiO ₂
SiO, SiO ₂	$\text{SiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ $(T > 500\text{ }^\circ\text{C})$	SiO ₂ + 2H ₂ → Si + 2H ₂ O (800 °C)

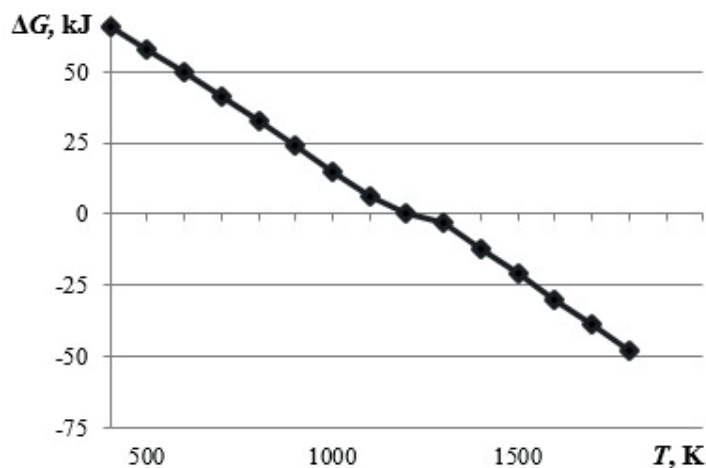


Рис. 1. График температурной зависимости изменения энергии Гиббса для реакции гидролиза тетрафторида кремния (4)

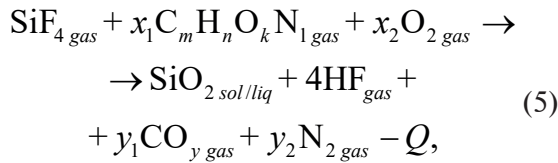
температурной зависимости теплоемкости мы аппроксимировали полиномом первой степени. Результаты расчета представлены на рис. 1.

Реакция (4) является обратимой (\leftrightarrow); скорость прямой реакции равна скорости обратной при температуре 1170 К (для удобства изложения далее она именуется

критической T_{cr}). Следовательно, чтобы получить фторид водорода из фторида кремния, нужно проводить гидролиз последнего при температуре выше T_{cr} и быстро охлаждать продукты при температуре ниже T_{cr} .

Для реализации высокотемпературного гидролиза предлагается проводить обработку SiF₄ в пламени водородсодержащего то-

плива и кислородсодержащего окислителя:



где $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_k\text{N}_l$ – летучее водородсодержащее вещество, $m \geq 0, n > 0, k \geq 0, l \geq 0; nx_1 \geq 4, 2x_2 > 2, y = 1; 2$; тепловой эффект реакции $Q \sim 10^2 - 10^3$ кДж; адиабатическая температура продуктов реакции $T_{ad} > 10^3$ К.

В качестве водородсодержащего топлива предложено рассмотреть водород, метан и аммиак, а кислородсодержащего окислителя – кислород и воздух.

Продукты процесса в данном случае представляют собой слабо запыленный газопылевой поток, т.е.

$$V_{sol}/V \sim 10^{-5},$$

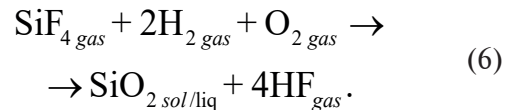
где V_{sol}, V – объемы твердой фазы и всех продуктов процесса соответственно.

В связи с этим охлаждение потока целесообразно проводить в конвективном теплообменнике типа «труба в трубе».

В табл. 2 приведены значения теплового эффекта реакции и адиабатической темпе-

ратуры продуктов T_{ad} для процесса (5). Гетерогенный факел теряет до 40 % выделяющейся энергии за счет теплового излучения [15]. Поэтому в табл. 2 приведены значения температуры продуктов реакции T_{rad} , рассчитанные с учетом этой потери.

В табл. 3 приведены зависимости T_{ad} и T_{rad} от начальной температуры реагентов для трех кристаллических модификаций SiO_2 для процесса, протекающего по реакции



Из данных табл. 3 следует, что для всех случаев значения T_{ad} и T_{rad} существенно выше значения T_{cr} , и, следовательно, целесообразно реализовывать процесс получения фторида водорода из тетрафторида кремния по схеме (5). Кроме того, видно, что значения T_{ad} и T_{rad} слабо зависят от структуры кристаллической формы SiO_2 .

На рис. 2 представлена зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры в диапазоне 300 – 1800 К для реакций (6) – (8) при соотношении исходных компонентов, которые соответствуют получению SiO_2 и HF:

Таблица 2

Значения основных тепловых параметров для реакций взаимодействия тетрафторида кремния с рядом веществ ($T_0 = 500$ К)

Реакция	–Q, кДж	T_{ad}	T_{rad}
		К	
$\text{SiF}_{4\text{ gas}} + 2\text{H}_{2\text{ gas}} + \text{O}_{2\text{ gas}} \rightarrow \text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 4\text{HF}_{\text{ gas}}$	384	2491	1843
$3\text{SiF}_{4\text{ gas}} + 4\text{NH}_{3\text{ gas}} + 3\text{O}_{2\text{ gas}} \rightarrow 3\text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 12\text{HF}_{\text{ gas}} + 2\text{N}_{2\text{ gas}}$	969	2083	1562
$\text{SiF}_{4\text{ gas}} + \text{CH}_{4\text{ gas}} + 2\text{O}_{2\text{ gas}} \rightarrow \text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 4\text{HF}_{\text{ gas}} + \text{CO}_{2\text{ gas}}$	703	3020	2214
$\text{SiF}_{4\text{ gas}} + 2\text{H}_{2\text{ gas}} + \text{O}_{2\text{ gas}} + 4\text{N}_{2\text{ gas}} \rightarrow \text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 4\text{HF}_{\text{ gas}} + 4\text{N}_{2\text{ gas}}$	384	1836	1407
$3\text{SiF}_{4\text{ gas}} + 4\text{NH}_{3\text{ gas}} + 3\text{O}_{2\text{ gas}} + 12\text{N}_{2\text{ gas}} \rightarrow 3\text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 12\text{HF}_{\text{ gas}} + 14\text{N}_{2\text{ gas}}$	969	1598	1248
$\text{SiF}_{4\text{ gas}} + \text{CH}_{4\text{ gas}} + 2\text{O}_{2\text{ gas}} + 8\text{N}_{2\text{ gas}} \rightarrow \text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 4\text{HF}_{\text{ gas}} + \text{CO}_{2\text{ gas}} + 8\text{N}_{2\text{ gas}}$	703	1982	1501

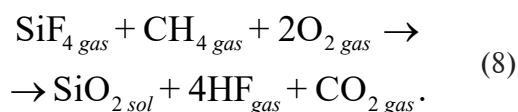
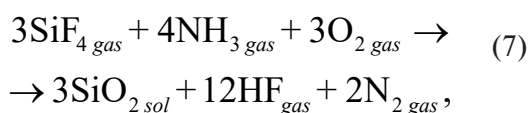
Обозначения: Q – тепловой эффект; T_{ad}, T_{rad} – адиабатическая и радиационная температуры; T_0 – температура исходных реактивов.

Таблица 3

Зависимость температурных параметров реакции (6) от начальной температуры реагентов для различных кристаллических форм диоксида кремния

T_0	T_{ad}	T_{rad}	T_{ad}	T_{rad}	T_{ad}	T_{rad}
	β-кварц		β-тридимит		β-кристобалит	
400	–	–	2544	1760	–	–
600	–	–	2886	2120	2812	2055
800	–	–	3226	2476	3161	2415
1000	3547	2803	3563	2829	3508	2773

Примечание. Все значения температуры приведены в градусах Кельвина (К).



Как видно из графика на рис. 2, значения ΔG отрицательны для рассмотренных процессов, следовательно, проведение процессов (6) – (8) термодинамически не запрещено для указанного температурного диапазона.

На рис. 3 представлены зависимости

изменения энергии Гиббса ΔG от температуры для β-кварца, β-тридимита и β-кристобалита для процесса (6).

Изменение энергии Гиббса в реакции (8) слабо зависит от структуры кристаллической модификации SiO_2 – различие значений ΔG не превышает 5%.

Как отмечено ранее, в системе элементов Si-F-H-O наиболее термостабильными являются SiO_2 , SiF_4 , H_2O и HF . Расчет термодинамически равновесного состава веществ в этой системе элементов осуществляли методом минимизации энергии Гиббса для смеси, варьируя концентрации компонентов при заданном соотношении количества атомов [16]:

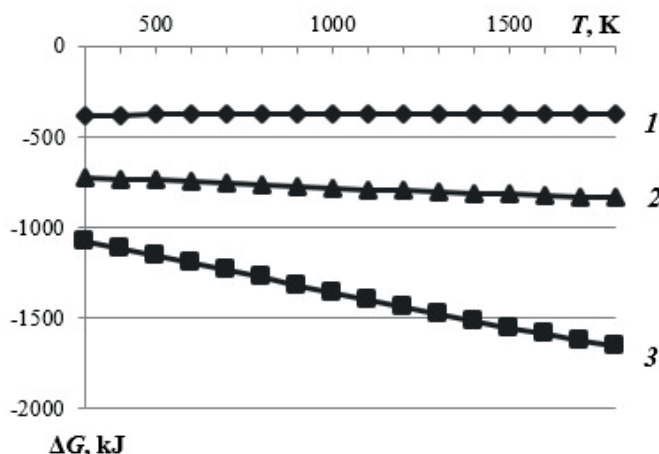


Рис. 2. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (6) (1), (7) (2) и (8) (3)

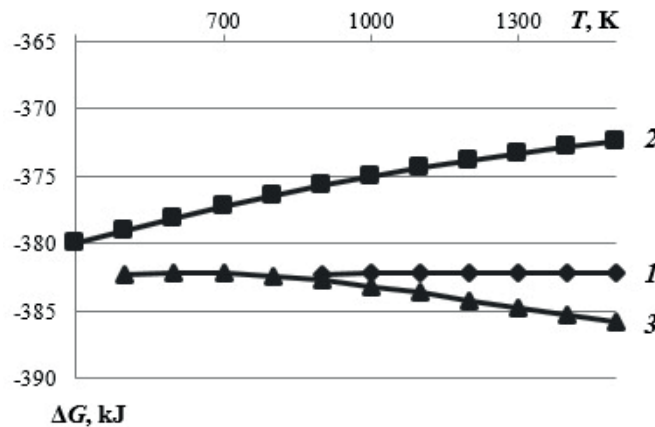
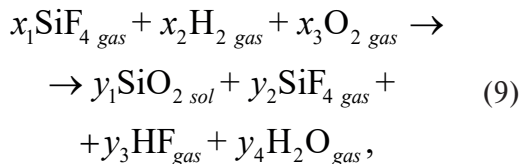


Рис. 3. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для процесса (6) при использовании трех кристаллических модификаций диоксида кремния: β-кварца (1), β-тридимита (2) и β-кристобалита (3)



где x_i, y_i – стехиометрические коэффициенты.

Уравнения баланса атомов имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \text{Si: } &y_1 + y_2 = x_1; \text{ H: } 4y_2 + y_3 = 4x_2; \\
 \text{F: } &y_3 + 2y_4 = 2x_3; \text{ O: } 2y_1 + y_4 = 2x_3.
 \end{aligned} \quad (10)$$

Если выразить y_2, y_3, y_4 через x_1, x_2, x_3 и y_1 , т. е.

$$y_2 = x_1 - y_1; y_3 = 4y_1; y_4 = x_2 - 4y_1,$$

то получаем:

$$\begin{aligned}
 \sum G(x_1, x_2, y_1) &= y_1 G(\text{SiO}_{2\text{ sol}}) + \\
 &+ (x_1 - y_1)G(\text{SiF}_{4\text{ gas}}) + 4y_1 G(\text{HF}_{\text{ gas}}) + (11) \\
 &+ (x_2 - 4y_1)G(\text{H}_2\text{O}_{\text{ gas}}).
 \end{aligned}$$

При зафиксированных значениях x_1, x_2, x_3 мы варьировали значение y_1 с шагом 0,001, строили матрицу, а затем методом сравнения выбирали ее минимум.

На рис. 4 приведены температурные зависимости концентрации продуктов процесса (6) в термодинамически равновесной смеси, рассчитанные с использованием созданной модели [16].

При температуре выше 1300 К основным кремнийсодержащим веществом в системе элементов Si-F-H-O является SiO_2 , а основным фторсодержащим – HF; при

этом концентрация SiF_4 не превышает 3%, а H_2O – 8 %.

Расчеты в программном комплексе «АСТРА»

Авторами данной статьи была проведена верификация модели с использованием программного комплекса «АСТРА», который позволяет рассчитать термодинамически равновесный состав методом максимизации энтропии [17]. Результаты расчета для системы элементов Si-4F-4H-2O приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамически равновесные составы веществ (мол.%) в системе элементов Si-4F-4H-2O в зависимости от температуры

T, K	H ₂ O	HF	SiO ₂	SiF ₄
500	64,5	2,2	0,5	32,5
700	57,3	10,8	2,7	28,9
900	46,1	24,3	6,1	23,3
1100	35,3	37,3	9,3	17,8
1300	26,9	47,4	11,9	13,6
1500	20,8	54,6	13,7	10,6
1700	16,7	59,6	14,9	8,5
1900	13,7	63,1	15,8	7,1

Примечания. 1. Приведенные данные рассчитаны с использованием программного комплекса «АСТРА». 2. Содержание кислорода O₂ при всех значениях температуры было менее 0,2 мол.%.

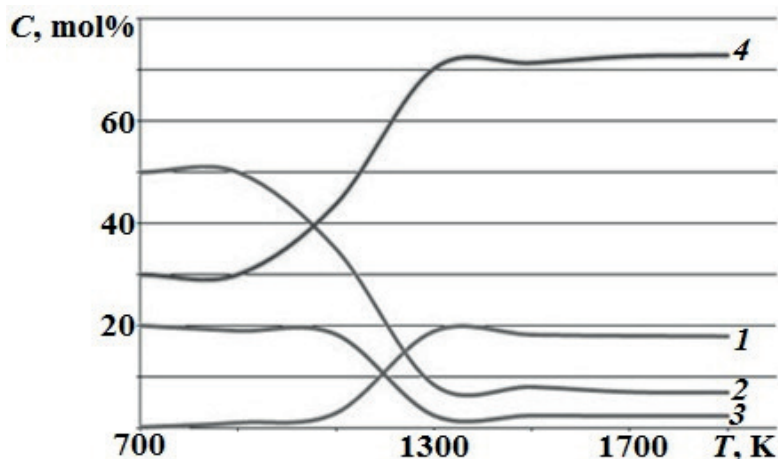


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации SiO_2 (1), SiF_4 (2), H_2O (3) и HF (4) в системе элементов Si-F-H-O (термодинамически равновесная смесь $\text{SiF}_4\text{-}2\text{H}_2\text{-O}_2$, т. е. $x_1 = x_3 = 1, x_2 = 2$)

Результаты расчета в программном пакете «АСТРА» качественно совпадают с соответствующими расчетными данными по термодинамически равновесным составам, полученными с помощью метода, который был разработан и использован авторами данного исследования.

Кроме того, с использованием «АСТРЫ» были проведены расчеты термодинамически равновесных составов веществ в системе элементов Si-4F-C-4H-4O. Результаты расчета представлены в табл. 5.

Таблица 5

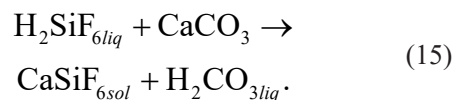
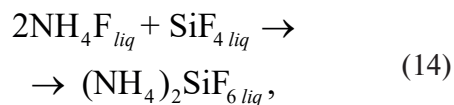
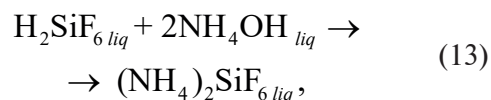
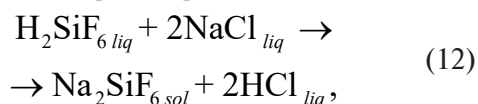
Термодинамически равновесные составы веществ (мол.%) в системе элементов Si-4F-4H-1C-4O в зависимости от температуры

T, K	H_2O	HF	CO_2	SiO_2	SiF_4
500	48,6	1,7	24,7	0,4	24,4
700	43,3	8,8	23,9	2,2	21,7
900	35,1	19,8	22,5	5,0	17,6
1100	27,0	30,6	21,1	7,6	13,5
1300	20,7	39,0	20,1	9,8	10,4
1500	16,1	45,1	19,3	11,3	8,1
1700	12,9	49,3	18,8	12,3	6,5
1900	10,6	52,3	18,2	13,1	5,4

Примечание. Приведенные данные рассчитаны с использованием программного комплекса «АСТРА».

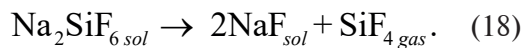
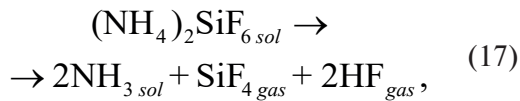
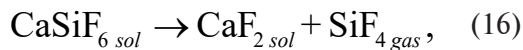
В системе элементов Si-4F-4H-1C-4O при температуре выше 1100 К основным фторсодержащим веществом является фтористый водород. При достижении температуры в 1900 К содержание фтористого водорода в термодинамически равновесной смеси составило около 50 мол.%, а содержание тетрафторида кремния – примерно 5 мол.%.
 Таким образом, из анализа результатов расчета термодинамически равновесного состава веществ в системах элементов Si-F-H-O и Si-F-H-C-O, можно предположить, что при обработке SiF_4 в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя при температуре выше 1300 К основным фторсодержащим веществом может быть HF , а основным кремнийсодержащим – SiO_2 .

Из водного раствора H_2SiF_6 и SiF_4 могут быть получены гексафторосиликаты металлов и аммония [18, 19]:



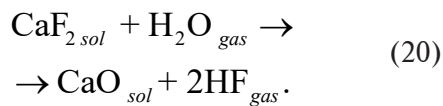
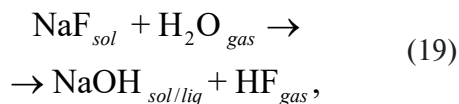
Поэтому целесообразно исследовать термодинамическую возможность получения фторида водорода из гексафторсиликатов в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя.

В литературных источниках не обнаружено данных по термодинамическим функциям гексафторсиликатов 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 [7]:



Поэтому дальнейшие расчеты мы проводили для продуктов их разложения.

Для реакций гидролиза фторидов натрия и кальция уравнения имеют вид



Для них были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры. Установлено (рис. 5), что для этих реакций изменение энергии Гиббса следует неравенству $\Delta G > 0$ во всем изученном температурном диапазоне. Следо-

вательно, протекание реакций (19) и (20) термодинамически запрещено в интервале температур $T = 300 - 2000$ К.

Наличие локального максимума на кривой 2 (см. рис. 5) связано с тем, что при температуре 1424 К происходит изменение кристаллической решетки фторида кальция, а при 1691 К это соединение плавится [5].

В табл. 6 приведены результаты расчетов теплового эффекта реакций, температур T_{ad} и T_{rad} для процессов взаимодействия продуктов термического разложения гексафторосиликатов в пламени водородсодержащего топлива и кислорода при соотношении исходных компонентов, соответствующих получению SiO_2 и HF при исходной температуре $T_0 = 500$ К. В случае гексафторосилката аммония водородсодержащее топливо содержится в самой молекуле гексафторосилката.

Значения T_{rad} в табл. 6 существенно превышают значение T_{cr} , полученное для SiF_4 (см. рис. 1), и, следовательно, гидролиз SiF_4 в рассмотренных процессах (см. табл. 6) термодинамически возможен. Следует отметить, что фториды натрия и кальция не гидролизуются в интервале температур $T = 300 - 2000$ К, поэтому регенерация фтора из гексафторосиликатов этих элементов возможна лишь на 67%.

На рис. 6 приведена зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры в диапазоне 300 – 1800 К для реакций взаимодействия продуктов термического разложения гексафторосиликатов с водородсодержащими веществами и кислородом (все реакции в табл. 6).

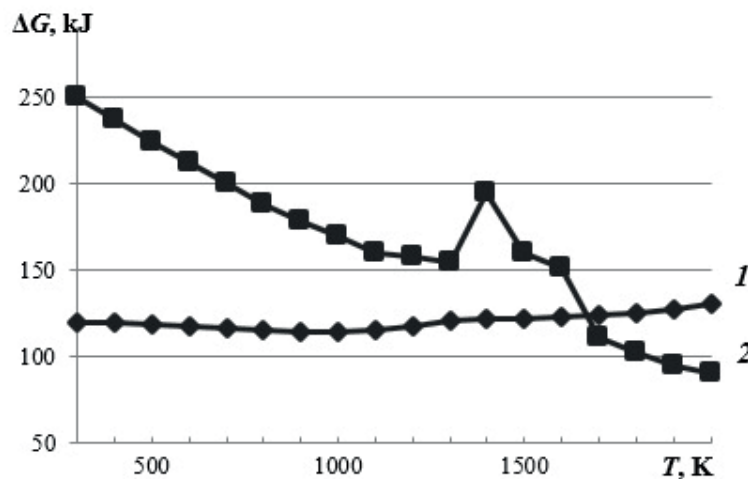


Рис. 5. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций гидролиза фторидов натрия (1) и кальция (2)

Таблица 6

Значения основных тепловых параметров для реакций взаимодействия продуктов термического разложения гексафторосиликатов с рядом веществ ($T_0 = 500$ К)

Реакция	$-Q$, кДж	T_{ad}	T_{rad}
		К	
$\text{SiF}_{4\text{ gas}} + 2\text{NH}_{3\text{ gas}} + 2\text{HF}_{\text{ gas}} + 1,5\text{O}_{2\text{ gas}} \rightarrow \text{N}_{2\text{ gas}} + \text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 6\text{HF}_{\text{ gas}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ gas}}$	539	2211	1643
$2\text{NaF}_{\text{ sol}} + \text{SiF}_{4\text{ gas}} + \text{CH}_{4\text{ gas}} + 2\text{O}_{2\text{ gas}} \rightarrow 2\text{NaF}_{\text{ sol}} + \text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 4\text{HF}_{\text{ gas}} + \text{CO}_{2\text{ gas}}$	708	2354	1763
$\text{CaF}_{2\text{ sol}} + \text{SiF}_{4\text{ gas}} + \text{CH}_{4\text{ gas}} + 2\text{O}_{2\text{ gas}} \rightarrow \text{CaF}_{2\text{ sol}} + \text{SiO}_{2\text{ sol/liq}} + 4\text{HF}_{\text{ gas}} + \text{CO}_{2\text{ gas}}$	708	2687	1978

Обозначения параметров приведены в подписи к табл. 2

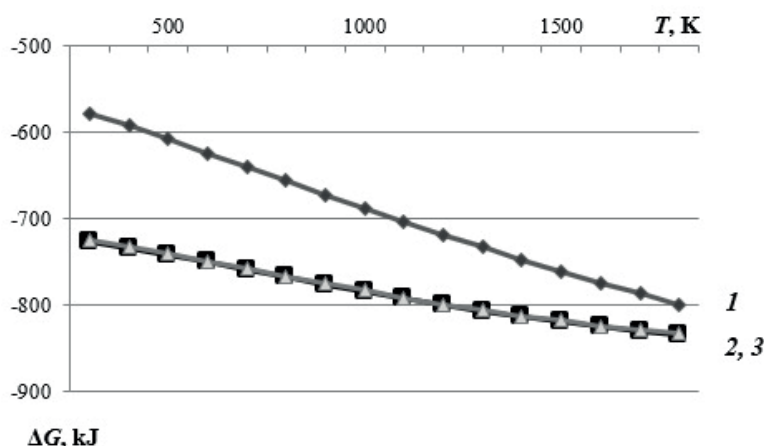
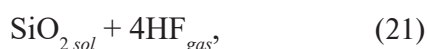


Рис. 6. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций взаимодействия продуктов термического разложения гексафторосиликатов с водородсодержащими веществами и кислородом.

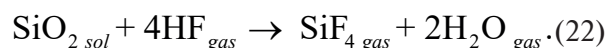
Номера кривых соответствуют последовательности реакций, представленных в табл. 6

Значения изменения энергии Гиббса отрицательны в исследованном диапазоне температуры, следовательно, все реакции, сведенные в табл. 6, термодинамически не запрещены.

При охлаждении газопылевого потока, который формируется при соединении реагентов



при температуре ниже 1170 К будет протекать реакция фторирования SiO_2 :



Поэтому поток (21) нужно охлаждать с возможно более высокой скоростью.

Расчет параметров теплообмена

В литературе не встречается описания кинетических моделей для реакции (22). Поэтому количественно оценить необходимую скорость охлаждения не представляется возможным.

Были сделаны оценки характерного времени охлаждения газопылевого потока (21) и параметров конвективного теплообменника типа «труба в трубе» с термостатированной стенкой для расходов SiF_4 , соответствующих пилотному и промышленному

масштабам установок, на основании данных работы [20].

Число Нуссельта для газопылевого потока мы вычисляли по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \text{Nu}_n &= 0,023 \text{Re}_n^{0,8} \text{Pr}_n^{0,4} = \\ &= \text{Nu}(1 + \mu)^{0,8} (1 - \beta)^{1,12} \left(\frac{1 + C_{sol} \mu C_{gas}^{-1}}{1 + \mu} \right)^{0,4}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{G_{sol}}{G_{gas}} = \frac{\beta \rho_{sol} V_{sol}}{1 - \beta \rho_{gas} V_{gas}}, \\ \beta &= \frac{F_{sol}}{F_s} = \frac{F_{sol}}{F_{sol} + F_{gas}} = \frac{\mu}{\left(\frac{\rho_{sol} V_{sol}}{\rho_{gas} V_{gas}} \right) + \mu}, \end{aligned} \quad (24)$$

где G_{sol} , V_{sol} – расход и скорость движения порошка; G_{gas} , V_{gas} – расход и скорость движения газа; C_{sol} , C_{gas} – теплоемкости твердой компоненты и газа; ρ_{sol} , ρ_{gas} – плотности твердой фазы и газа, соответственно; μ – расходная концентрация; β – истинная объемная концентрация твердого компонента; F_{sol} , F_{gas} – объемы твердой компоненты и газа, соответственно; F_s – объем системы.

В табл. 7 приведены характеристики охлаждения слабозапыленного ($\beta = 2 \cdot 10^{-5}$ при $T = 1100$ К) потока (21) при температурах от 1100 до 500 К и теплообменника в зависимости от расхода SiF_4 и диаметра цилиндрического теплообменника.

Из результатов, приведенных в табл. 7, следует, что характерное время охлаждения

потока от 1170 до 500 К составляет величину порядка 10^{-2} с при диаметре теплообменника порядка десятков миллиметров и его длине порядка единиц метров, а также при перепаде давления в теплообменнике на уровне 1,5 кПа. При диаметре теплообменника 20 мм время охлаждения составляет 0,02 секунды, поэтому такой диаметр считается более предпочтительным.

Основные результаты работы и выводы

С целью регенерации фтора из фторсодержащего сырья проведен анализ существующих методов получения фтористого водорода. Проведены термодинамические расчеты адиабатической температуры, изменения энергии Гиббса и равновесного состава продуктов реакции взаимодействия тетрафорида кремния с водород- и кислородсодержащими веществами.

Анализ полученных данных термодинамических расчетов позволил сделать следующие выводы.

Гидролиз SiF_4 с целью получить SiO_2 и HF целесообразно проводить при температуре выше 1170 К с последующим охлаждением продуктов с высокой скоростью.

При обработке SiF_4 в пламени водородсодержащего топлива (H_2 , CH_4 , NH_3) и кислородсодержащего окислителя (кислород, воздух) температура продуктов реакции с учетом теплового излучения гетерогенного пламени оказывается существенно выше 1170 К. Структура кристаллической формы SiO_2 практически не влияет на значения адиабатической (T_{ad}) и радиационной (T_{rad}) температур, которые превышают 1500

Таблица 7

Характеристики теплообменника и слабозапыленного потока (21) в зависимости от диаметра теплообменника

D , мм	α , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$	L , м	u , м/с	ΔP , кПа	t , с	Re	Re_f
20	382	0,68	81	1,47	0,02	16280	24635
30	184	0,94	36	0,29	0,05	10847	16413

Обозначения: D , L – диаметр и длина теплообменника, α – коэффициент теплоотдачи; u – скорость газопылевого потока; ΔP , t – перепад давления в теплообменнике и время охлаждения газопылевого потока при снижении температуры от 1170 до 500 К; Re, Re_f – числа Рейнольдса для газового и газопылевого потоков.

Примечание. Представлены расчетные данные для расхода фторида кремния 10 г/с (промышленное значение – 300 т/год); температура стенки теплообменника $T_{wall} = 100$ °С.

и 1200 К соответственно.

При температуре выше 1300 К в термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов Si-4F-4H-2O основным кремнийсодержащим веществом является SiO₂, а основным фторсодержащим – HF. Содержание SiF₄ составляет не более 3%, воды – не более 8% (оценка по методу минимизации энергии Гиббса).

Расчетные результаты в программном пакете «АСТРА» указывают на то, что содержание SiF₄ и H₂O в термодинамически равновесной смеси при температуре 1900 К составляют 7 и 14 % соответственно. Для системы элементов Si-4F-1C-4H-4O расчет с помощью данного программного пакета показал, что при температуре 1900 К основным фторсодержащим веществом является фтористый водород, содержание SiF₄ в термодинамически равновесной смеси – около 5%, содержание углекислого газа – 18% и воды – 10%.

Получить HF и SiO₂ в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя можно при использовании в качестве сырья соединений CaSiF₆, Na₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆ и др. – термодинами-

чески эти процессы не запрещены, а температура их продуктов $T_{rad} > 1170$ К. При этом гидролиз фторидов кальция и натрия термодинамически запрещен в интервале температур $T = 300 - 2000$ К. Поэтому регенерация фтора из гексафторосиликатов натрия и кальция возможна лишь на 67 %.

Поток (SiO_{sol} + 4HF_{gas}) классифицируется как слабозапыленный, поэтому его охлаждение целесообразно осуществлять в конвективном теплообменнике типа «труба в трубе». Время охлаждения в температурном интервале от 1170 до 500 К может составить величину порядка 10⁻² с.

Переработка SiF₄ или фторосиликатов в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя может стать основой метода получения фторида водорода.

Разработка технологии получения фторида водорода из фторсодержащих побочных продуктов и отходов производства фосфатных удобрений проведена их обработкой в пламени метана и кислорода на экспериментальной установке № 05.608.21.0277. Идентификационный: RFMEFI60819X0277

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen fluoride. The essential chemical industry – online. University of York, UK. URL: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-fluoride.html>.
2. Обзор рынка флюорита (плавикового шпата) в СНГ. М.: Исследовательская группа Информайн. Изд. 8-е, 2016. 87 с.
3. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание (3-е изд.). В 4-х тт. М.: Наука, 1979.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. 3-е изд., испр. Под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 2000. 480 с.
5. Химическая энциклопедия. В 5 тт. Т. 2: Д – М. Редколлегия: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. М.: Советская энциклопедия, 1990. 671 с.
6. Гофман У., Рюдорф В., Хаас А., Шенк П.В., Губер Ф., Шмайсер М., Баудлер М., Бехер Х.-Й., Дёнгес Э., Шмидбаур Х., Эрлих П., Зайферт Х.И. Руководство по неорганическому синтезу. Пер. с нем. / Под. ред. Г. Брауэра. В 6 тт. Т. 3. М.: Мир, 1985. 392 с.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Изд. 3-е., испр. и доп. В 2 тт. Т. 1. М.: Химия, 1973. 656 с.
8. Фтор и его соединения. Пер. с англ. Под ред. Д. Саймонса. В 2 тт. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1953. 510 с.
9. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1956. 718 с.
10. Реми Г. Курс неорганической химии. Пер. с нем. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 922 с.
11. Химическая энциклопедия В 5 тт. Т. 4. П – Т. Редколлегия: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. 639 с.
12. Eseev M.K., Goshev A.A., Horodek P., Kapustin S.N., Kobets A.G., Osokin C.S. Diagnostic methods for silica-reinforced carbon nanotube based nanocomposites // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. Vol. 7. No. 1. Pp. 180–184.
13. Nitride ceramics: combustion synthesis, properties and applications. Ed. by A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, Germany, 2015. 331 p.
14. Маслова А.С., Пашкевич Д.С. Термодинамический анализ процесса получения



фторида водорода из тетрафторида кремния в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя // Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Институт прикладной математики и механики. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. С. 245–247.

15. Souil J.M., Joulain P., Gengembre E. Experimental and theoretical study of thermal radiation from turbulent diffusion flames to vertical target surfaces// Combustion Science and Technology. 1984. Vol. 41. No. 1–2. Pp. 69–81.

16. Зимин А.Р., Пашкевич Д.С. Термодинамически равновесный состав веществ в системе элементов U-F-O-H // Неделя науки СПбПУ. Материалы научной конференции с международным участием. Институт при-

кладной математики и механики. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. С. 222–224.

17. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Инженерный журнал: наука и инновации. Электронное научно-техническое издание. 2012. № 1 (1). 21 с. DOI: 10.18698/2308-6033-2012-1-31.

18. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975. 240 с.

19. Зайцев В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 248 с.

20. Горбис З.Р. Теплообмен и гидромеханика дисперсных сквозных потоков. М.: Энергия, 1970. 424 с.

Статья поступила в редакцию 06.12.2019, принята к публикации 20.12.2019.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЗИМИН Арсений Романович – аспирант Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
fz1min@yandex.ru

ПАШКЕВИЧ Дмитрий Станиславович – доктор технических наук, профессор Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
pashkevich-ds@yandex.ru

МАСЛОВА Анастасия Сергеевна – студентка Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
maslovanastya95@gmail.com

КАПУСТИН Валентин Валерьевич – аспирант Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Valentin.Kapustin.2014@yandex.ru

АЛЕКСЕЕВ Юрий Иванович – кандидат технических наук, главный конструктор ООО «Новые химические продукты», Санкт-Петербург, Российская Федерация.

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 11.
alexeev-588@yandex.ru

REFERENCES

1. Hydrogen fluoride. The Essential Chemical Industry – online, University of York, UK, URL: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-fluoride.html>.
2. Obzor rynka flyuorita (plavikovogo shpata) v SNG [A review of the fluorite (fluorspar) market in the CIS], The 8th edition, The “Informain” Research Team, Moscow, 2016.
3. **Glushko V.P.**, Termodinamicheskiye svoystva individualnykh veshchestv. Spravochnoye izdaniye [Thermodynamic properties of the individual substances. Reference book], the 3d Ed. Vols. 1–4, Nauka, Moscow, 1979.
4. **Lidin R.A., Molochko V.A., Andreyeva L.L.**, Khimicheskiye svoystva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of the inorganic substances], 3d Ed., “Chemistry” Publishing, Moscow, 2000.
5. Khimicheskaya entsiklopediya [Chemical encyclopedia], In 5 Vols., Vol. 5, Knunyants I.L. is an editor-in-chief, Sovetskaya Entsiklopediya, Moscow, 1990.
6. **Hofmann U., Rudorff V., Haas A., et al.**, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Herausg. von G. Brauer, Band 3, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1978.
7. **Nekrasov B.V.**, Osnovy obshchey khimii [Fundamentals of general chemistry], Vol. 1., 3d Ed., “Chemistry” Publishing, Moscow, 1973.
8. **Simons J.H. (Ed.)**, Fluorene chemistry, 5 Vols., Vol. 1, Academic Press, New York, 1950.
9. **Ryss I.G.**, Khimiya ftora i yego neorganicheskikh soyedineniy [Chemistry of fluorine and its inorganic compounds], Scientific and Technical State Publishing House for Books on Chemistry, Moscow, 1956.
10. **Remy H.**, Treatise on inorganic chemistry: introduction and main groups of the periodic table, Vol. 1, Elsevier, 1959.
11. Khimicheskaya entsiklopediya v 5 t [Encyclopedia on chemistry, 5 Vols.], Vol. 4, Editor-in-Chief is Zefirov N.S., Publ. by “Bolshaya Rossiyskaya Entsiklopedia”, Moscow, 1995.
12. **Eseev M.K., Goshev A.A., Horodek P., et al.**, Diagnostic methods for silica-reinforced carbon nanotube based nanocomposites, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 7 (1) (2016) 180–184.
13. Nitride ceramics: combustion synthesis, properties and applications, Edited by A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, Germany, 2015.
14. **Maslova A.S., Pashkevich D.S.**, Thermodynamic analysis of the process of producing hydrogen fluoride from silicon tetrafluoride in a flame of a hydrogen-containing fuel and an oxygen-containing oxidizing agent, SPbPU Science Week, Materials of Scientific Conference with International Participation, Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Polytechnical Institute Publishing, St. Petersburg (2017) 245–247.
15. **Souil J.M., Joulain P., Gengembre E.**, Experimental and theoretical study of thermal radiation from turbulent diffusion flames to vertical target surfaces, *Combustion Science and Technology*. 41 (1–2) (1984) 69–81.
16. **Zimin A.R., Pashkevich D.S.**, Thermodynamically equilibrium composition of substances in the system of elements U-F-O-H, SPbPU Science Week, Materials of Scientific Conference with International Participation, Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Polytechnical Institute Publishing, St. Petersburg (2017) 222–224.
17. **Trusov B.G.**, Code system for simulation of phase and chemical equilibriums at higher temperatures, *Engineering Journal: Science and Innovation. Electronic Science and Engineering Publication*. (1(1)) (2012) DOI: 10.18698/2308-6033-2012-1-31.
18. **Galkin N.P., Zaytsev V.A., Seregin M.B.**, Ulavlivaniye i pererabotka ftorsoderzhashchikh gazov [Capture and processing of fluorinated gases], Atomizdat, Moscow, 1975.
19. **Zaytsev V.A.**, Proizvodstvo ftoristykh soyedineniy pri pererabotke fosfatnogo syrya [Production of fluoride compounds in phosphate processing], “Chemistry” Publishing, Moscow, 1982.
20. **Gorbis Z.R.**, Teploobmen i gidromekhanika dispersnykh skvoznykh potokov [Heat exchange and hydromechanics of the dispersed through flows], Energiya, Moscow, 1970.

Received 06.12.2019, accepted 20.12.2019.

**THE AUTHORS****ZIMIN Arseniy R.**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

fz1min@yandex.ru

PASHKEVICH Dmitriy S.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

pashkevich-ds@yandex.ru

MASLOVA Anastasia S.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

maslovanastya95@gmail.com

KAPUSTIN Valentin V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

Valentin.Kapustin.2014@yandex.ru

ALEXEEV Yuriy I.

LTD "New Chemical Products"

11 Moika River Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation

alexeev-588@yandex.ru