

DOI: 10.18721/JPM.13413

УДК 544.3:544.45:536.7:661.487:536.464

## **СТАБИЛЬНОСТЬ ФРОНТА ПЛАМЕНИ И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ АММИАКА В КИСЛОРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДА ВОДОРОДА**

**Д.С. Пашкевич<sup>1</sup>, Д.А. Мухортов<sup>2</sup>, В.В. Капустин<sup>1</sup>, П.С. Камбур<sup>1</sup>,  
Е.С. Курапова<sup>3</sup>, А.Р. Зимин<sup>1</sup>, А.С. Маслова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

<sup>2</sup> ООО «Новые химические продукты»,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

<sup>3</sup> ФГУП «Российский научный центр „Прикладная химия“»,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация

В статье предложен метод получения фторида водорода (основной фторирующий агент современной промышленности) из бифторида аммония (побочный продукт производства экстракционной фосфорной кислоты, тантала, ниобия и др.) путем сжигания  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  в кислороде  $\text{O}_2$ . Расчеты с использованием программного комплекса АСТРА.4 показали, что при соотношении химических элементов N-1,0; H-5,0; F-2,0; O-1,5, соответствующем предложенному процессу, в температурном интервале 600 – 2500 К, в термодинамически равновесной смеси единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода, а фториды и оксифториды азота отсутствуют. Экспериментально исследован процесс горения аммиака в кислороде в присутствии фторида водорода, и установлено, что при мольном соотношении расходов аммиак/фторид водорода 1 : 2 сформировать устойчивый факел удастся лишь с использованием метана в качестве топлива. Определены условия по соотношению расходов компонентов.

**Ключевые слова:** бифторид аммония, аммиак, фторид водорода, горение в кислороде, туннельная горелка

**Ссылка при цитировании:** Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Капустин В.В., Камбур П.С., Курапова Е.С., Зимин А.Р., Маслова А.С. Стабильность фронта пламени и состав продуктов горения аммиака в кислороде в присутствии фторида водорода // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 4. С. 162–175. DOI: 10.18721/JPM.13413

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

## **THE STABILITY OF FLAME FRONT AND THE COMPOSITION OF COMBUSTION PRODUCTS OF AMMONIA IN OXYGEN IN THE PRESENCE OF HYDROGEN FLUORIDE**

**D.S. Pashkevich<sup>1</sup>, D.A. Mukhortov<sup>2</sup>, V.V. Kapustin<sup>1</sup>, P.S. Kambur<sup>1</sup>,  
E.S. Kurapova<sup>3</sup>, A.R. Zimin<sup>1</sup>, A.S. Maslova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
St. Petersburg, Russian Federation;

<sup>2</sup> LLC "New Chemical Products",  
St. Petersburg, Russian Federation;

<sup>3</sup> Russian Scientific Center "Applied Chemistry",  
St. Petersburg, Russian Federation

The authors have proposed a way for producing hydrogen fluoride (the major fluorinating agent in the modern industry) from ammonium bifluoride (by-product in the production of extraction phosphoric acid, tantalum, niobium, etc.) by burning up  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  in oxygen. Calculations performed via program complex ASTRA.4 showed that the only fluorine-containing substance was hydrogen fluoride, whereas nitric fluorides and oxyfluorides being absent under the ratio of chemical elements N-1.0; H-5.0; F-2.0; O-1.5 (according to the proposed process), in the temperature range 600 – 2500 K, in thermodynamically equilibrium mixture. The combustion of ammonia in oxygen in the presence of hydrogen fluoride was experimentally investigated and it was found the feasibility of forming a stable flame, where a molar ratio of ammonia/hydrogen fluoride consumptions was 1 : 2, only by using methane as a fuel. The conditions for the ratio of component consumptions were determined.

**Keywords:** ammonium bifluoride, ammonia, hydrogen fluoride, combustion, tunnel burner reactor

**Citation:** Pashkevich D.S., Mukhortov D.A., Kapustin V.V., Kambur P.S., Kurapova E.S., Zimin A.R., Maslova A.S., The stability of flame front and the composition of combustion products of ammonia in oxygen in the presence of hydrogen fluoride, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 13 (4) (2020) 162–175. DOI: 10.18721/JPM.13413

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

## Введение

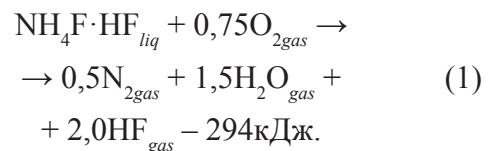
В современной промышленности соединений фтора, в качестве фторирующего агента используют в основном фторид водорода (HF). С его применением получают фториды урана в ядерном топливном цикле, фторполимеры, озонобезопасные хладоны, электронные газы и т. п. [1]. Основным промышленным методом производства фторида водорода является сернокислотное разложение концентрата природного фторида кальция  $\text{CaF}_2$  (плавиковый шпат) [2]. Запасы плавиковошпатовых руд, из которых целесообразно получать концентрат необходимого состава, ограничены. Поэтому разработка методов получения фторида водорода из альтернативного сырья является актуальной задачей.

При производстве тантала, ниобия и трифторида азота, в качестве побочного продукта образуется бифторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  (БФА) [3]. Кроме того, БФА можно получать из водных растворов кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , являющейся побочным продуктом производства экстракционной фосфорной кислоты из фторапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  [4, 5]. Значительная часть  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  не находит рынка сбыта, поэтому ее нейтрализуют и фторсодержащие отходы размещают на полигонах хранения промышленных отходов. Мировые запасы фторапатита в

пересчете на фторид кальция превышают запасы самого плавикового шпата более чем в 10 раз [2, 6]. Поэтому целесообразно разработать научные основы получения фторида водорода из БФА – это позволит решить две проблемы: экологическую, связанную с обращением с фторсодержащими отходами, и коммерческую, связанную с недостатком и удорожанием природного  $\text{CaF}_2$  [7].

Для получения фторида водорода из БФА применяли различные методы, в частности сернокислотное разложение [8] и каталитическую конверсию [9], однако эти способы не нашли промышленного применения.

Получить фторид водорода из БФА можно через сжигание его в кислороде:



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

Температура продуктов процесса (1) может составить около 2400 К. При этом известно, что фторид водорода относится к одному из наиболее термостабильных фторидов [10].

Горение аммиака в кислороде и воздухе хорошо изучено: при распространении пламе-

ни концентрационные пределы составляют 13 – 82 и 16 – 26 об.%, а нормальная скорость 30 – 140 и 30 – 74 см·с<sup>-1</sup>, соответственно [11].

Однако сведений о влиянии фторида водорода на взаимодействие аммиака с кислородом в литературе не найдено. При этом известно, что фторид водорода является полярным веществом (его дипольный момент равен  $5,78 \cdot 10^{-30}$  Кл·м [12]); и он может оказывать как каталитическое, так и ингибирующее влияние на химические реакции [13].

Работа была нацелена как на расчет термодинамически равновесных составов в системах элементов N-H-F-O и C-N-H-F-O, так и на исследование состава продуктов взаимодействия аммиака с кислородом в режиме горения, в присутствии фторида водорода и при использовании метана в качестве горючего.

### Методы исследования

Расчет термодинамически равновесного состава в системе химических элементов N-H-F-O и C-N-H-F-O проводили с использованием программного комплекса АСТРА.4 [14]. Углеродсодержащую систему изучали на основе полученных ранее экспериментальных результатов, согласно которым на со-

зданной лабораторной установке удавалось сформировать устойчивый факел горения аммиака в кислороде в присутствии фторида водорода только при условии подачи метана в качестве топлива в зону реакции.

Для экспериментального исследования процесса горения аммиака в кислороде в присутствии фторида водорода, была создана лабораторная установка (рис. 1). Вертикальный реактор 1 типа «туннельная горелка» представлял собой стальную трубу с внутренним диаметром  $d_1 = 41$  мм и высотой 500 мм. Для нагрева стенки реактора, на его внешней поверхности был закреплен нагревательный кабель, подключенный к терморегулятору.

Подачу газов в реактор осуществляли через установленный в нижней части реактора двухкомпонентный форсуночный блок 2.

Отдельно схема реактора 1 и блока 2 приведена на рис. 2. Форсуночный блок представляет собой два коаксиальных канала: осевой (наружный диаметр 3 мм, внутренний 2 мм) и кольцевой (наружный диаметр  $d_2 = 8$  мм), с зоной смешения (смесителем) диаметром 8 мм переменной длины  $h$ .

Для того чтобы исключить образование твердого БФА при контакте аммиака с фторидом водорода, потоки газов и форсунку



Рис. 1. Схема лабораторной установки:

- 1 – реактор типа «туннельная горелка»; 2 – форсуночный блок; 3 – полипропиленовый абсорбер;
- 4 – стальная емкость с датчиком давления для HF и O<sub>2</sub>; 5 – стальная емкость с датчиком давления для NH<sub>3</sub>;
- 6 – регулятор расхода газа на линии подачи HF и O<sub>2</sub>; 7 – регулятор расхода газа на линии подачи NH<sub>3</sub>

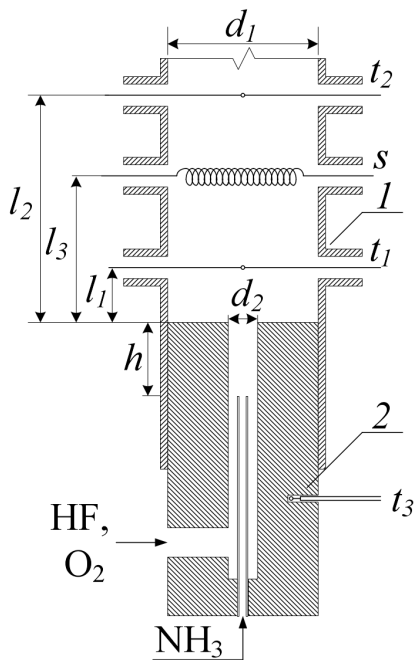


Рис. 2. Схема реактора типа «туннельная горелка» и форсуночного блока реактора:  
 1 – реактор; 2 – форсуночный блок;  
 s – электрическая спираль накаливания;  
 $t_1, t_2$  – термопары хромель-алюмелевые для измерения температуры в реакторе;  
 $t_3$  – термопара хромель-копелевая для измерения температуры форсуночного блока;  
 $h, l_1, d_1$  – геометрические параметры

нагревали до температуры около  $140^\circ\text{C}$ .

Для регистрации формирования и существования фронта горения использовали хромель-алюмелевые термопары  $t_1$  и  $t_2$  с одинаковыми диаметрами электродов 200 мкм, установленные без защитных чехлов так, чтобы спаи термопар находились на оси реактора. Термопара  $t_1$  была расположена на расстоянии  $l_1 = 15$  мм от среза форсунки, а  $t_2$  – на расстоянии  $l_2 = 62$  мм от среза (см. рис. 2).

Для измерения температуры форсуночного блока 2 в его корпус была вставлена хромель-копелевая термопара  $t_3$ . Иницирование процесса горения осуществляли с помощью электрической спирали накаливания s из нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм, установленной на расстоянии  $l_3 = 40$  мм от среза форсунки.

Смесь кислорода и фторида водорода из

емкости 4 (см. рис. 1) поступала в реактор по кольцевому каналу форсуночного блока 2, а аммиак – по осевому каналу. Температура компонентов смеси, подаваемых в форсуночный блок, была  $25^\circ\text{C}$ . Чтобы избежать образования фторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  на внутренней стенке реактора при контакте аммиака с фторидом водорода, стенку реактора термостатировали при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

Поток продуктов после реактора по обогреваемой линии подавали в полипропиленовый сосуд 3, заполненный водой. После окончания опыта жидкость из сосуда 3 анализировали титрованием на содержание фторида водорода и аммиака.

На выходе из абсорбера 3 отбирали несколько газовых проб, которые анализировали методами газовой хроматографии и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС). Состав газовой фазы определяли на хроматографе марки «Кристалл 2000М» с детектором по теплопроводности. Для анализа использовали две насадочные колонки длиной 3 м каждая с сорбентами – Porapak Q 80/120 (для обнаружения водорода, азота, кислорода, углекислого газа, тетрафторида углерода, метана и трифторида азота) и СаА фракция 0,25-0,40 (для обнаружения водорода, кислорода, азота и оксида углерода).

Метод ИКФС применялся для определения концентрации дифторида-оксида углерода  $\text{COF}_2$  в газообразных продуктах процесса. Для этого использовали спектрометр Shimadzu FTIR-8400S с разрешением  $0,85\text{ см}^{-1}$  и размерами кюветы  $200 \times 230 \times 170$  мм.

Эффективность способа получения фторида водорода из бифторида аммония в режиме горения характеризуется конверсией аммиака. В данном случае эту величину определяли по материальному балансу; за основу брали расходы исходных компонентов, а также состав жидкости в абсорбере 3 после опыта – величину  $K_{liq}$  и состав газообразных продуктов реакции  $K_{gas}$ :

$$K_{liq} = 100\% \cdot \frac{m(\text{NH}_3)_{out}}{m(\text{NH}_3)_{in}}, \quad (2)$$

$$K_{gas} = 100\% \cdot \frac{W(N_{2gas})_{out}}{W(NH_{3gas})_{in}}, \quad (3)$$

где  $m(NH_3)_{out}$ ,  $m(NH_3)_{in}$ , мг, – массы аммиака, собранного в абсорбере 3 и поданного в реактор, соответственно;  $W(N_2)_{out}$ ,  $cm^3 \cdot c^{-1}$ , – объемный расход азота при нормальных условиях на выходе из реактора;  $W(NH_3)_{in}$ ,  $cm^3 \cdot c^{-1}$ , – объемный расход аммиака при нормальных условиях на входе в реактор.

### Термодинамические расчеты в системе N-H-F-O

В системе элементов N-H-F-O, помимо целевого продукта (фторид водорода HF), известно большое количество фторсодержащих соединений:  $NF_3$ ,  $N_2F_2$ ,  $N_2F_4$ ,  $NH_4F$ ,  $NHF_2$ ,  $(NO)F$ ,  $(NO_2)F$ ,  $NOF_3$  и др. [15]. Расчеты термодинамически равновесного состава для системы элементов N-H-F-O при давлении в системе  $P = 0,1$  МПа и в температурном диапазоне 600 – 2000 К показали, что термодинамически равновесный состав продуктов реакции зависит от атомарного соотношения между водородом и фтором. В случае если число атомов фтора  $n_F$  не превышает числа атомов водорода  $n_H$ , то единственным фторсодержащим веществом в равновесной смеси

является фторид водорода, а фториды и оксифториды азота отсутствуют (рис. 3,а). Если же  $n_F$  превышает  $n_H$ , то в термодинамически равновесной смеси помимо фторида водорода присутствуют другие фторсодержащие вещества:  $NF_3$ ,  $(NO)F$ ,  $NOF_3$ , F и  $F_2$  (рис. 3,б).

При соотношении химических элементов, соответствующем уравнению (1), единственным фторсодержащим веществом в термодинамически равновесной смеси в диапазоне изменения температур 600 – 2000 К и при давлении в системе  $P = 0,1$  МПа является фторид водорода.

На основании результатов термодинамического расчета можно сделать вывод о целесообразности экспериментального исследования стабильности процесса взаимодействия аммиака с кислородом в присутствии фторида водорода в режиме горения.

### Результаты экспериментов в системе $NH_3$ -HF- $O_2$

Целью лабораторного исследования было подтверждение результатов термодинамического анализа по составу веществ в системе элементов N-H-F-O, а также определение влияния фторида водорода на процесс горения аммиака и кислорода.

Для определения конверсии аммиака в

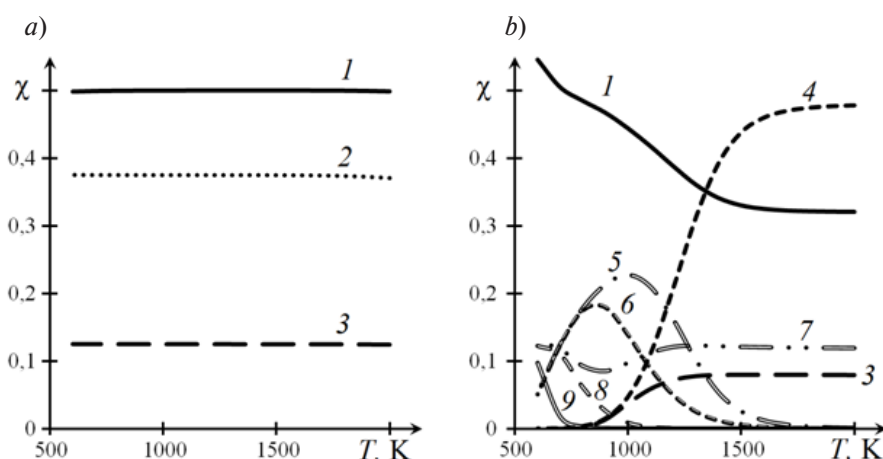


Рис. 3. Температурные зависимости термодинамически равновесного состава веществ (в мольных долях) в системе элементов N-H-F-O при различных соотношениях N-H-F-O: 1,0:5,0:2,0:1,5 (а) и 1,0:2,0:5,0:1,5 (б);  $n_F > n_H$ . Приведены данные для HF (1),  $H_2O$  (2),  $N_2$  (3), F (4),  $F_2$  (5),  $(NO)F$  (6),  $O_2$  (7),  $NF_3$  (8),  $NOF_3$  (9)



Таблица 1

**Состав продуктов взаимодействия NH<sub>3</sub> с O<sub>2</sub> в присутствии Ar в режиме горения (без учета непрореагировавшего NH<sub>3</sub>) и конверсия NH<sub>3</sub> в зависимости от расхода исходных компонентов и длины смесителя**

h, мм	Исходная смесь, моль			W, см <sup>3</sup> /с	V <sub>R</sub> , см/с	V <sub>M</sub> , см/с	Состав продуктов реакции, моль				K <sub>gas</sub> , %	K <sub>liq</sub> , %
	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	Ar				N <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
0		1,06		32,0	2,4	–	0,23			0,69	47	56
35		1,20		20,0	1,5	39,5	0,49			0,44	98	93
50	1,00	1,20	2,03	20,0	1,5	39,5	0,49	2,03	0,0	0,44	99	89
		1,03		38,0	2,9	76,3	0,42			0,24	84	88
		0,96		63,0	4,8	124,8	0,41			0,17	83	87

Обозначения: *h* – длина зоны смешения; *W* – суммарный объемный расход компонентов при температуре потока *t* = 140°C; *V<sub>R</sub>*, *V<sub>M</sub>* – скорости потока в реакторе и в зоне смешения (соответственно) при температуре *t* = 140°C; *K<sub>gas</sub>*, *K<sub>liq</sub>* – величины конверсии аммиака – определенная по газообразным продуктам реакции и по составу жидкости в абсорбере, соответственно.

режиме горения при условиях, характерных для созданной лабораторной установки, и влияния длины зоны смешения *h* на конверсию аммиака, на первом этапе экспериментального исследования были проведены опыты, в которых фторид водорода заменяли аргоном (табл. 1).

При выбранных значениях концентрации исходных веществ и скорости движения потока удалось сформировать устойчивый фронт пламени. Во всех проведенных опытах фронт горения находился в объеме реактора и в смеситель не проникал. Коэффициенты температуропроводности для газообразного азота и аргона близки (при нормальных условиях отличие составляет 3,6% [16]), поэтому можно предположить, что при замене N<sub>2</sub> в системе NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> эквимольным количеством Ar концентрационные пределы воспламенения изменятся незначительно [17]. Следовательно, можно утверждать, что концентрация аммиака находилась внутри концентрационных пределов воспламенения и для смеси NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+Ar (рис. 4). Линейная скорость газа в реакторе была существенно ниже нормальной скорости распространения пламени в смеси NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> (Ar). Степень конверсии аммиака зависела от длины

зоны смешения, соотношения расходов компонентов и достигала 95% и выше.

При замене аргона эквимольным количеством фторида водорода (соответствующее его содержанию в БФА) сформировать устойчивый фронт пламени не удавалось в диапазоне изменения расходов компонентов 37 – 64 см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> при изменении длины зоны смешения от 0 до 40 мм. Линейная скорость газа в реакторе варьировалась в диапазоне 2,9 – 4,9 см·с<sup>-1</sup> и была ниже нормальной скорости распространения пламени в смеси NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>. Концентрация аммиака в опытах находилась внутри концентрационных пределов распространения пламени в смеси NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> (см. рис. 4).

Отсутствие устойчивого фронта пламени может быть связано с ингибирующим влиянием фторида водорода на скорость реакции окисления аммиака или с образованием жидкого БФА при контакте аммиака с фторидом водорода в смесителе.

Для того чтобы сформировать устойчивый фронт горения аммиака и кислорода в присутствии фторида водорода, в исходную систему можно добавить топливо, например метан, и увеличивать расход кислорода для полного окисления метана.

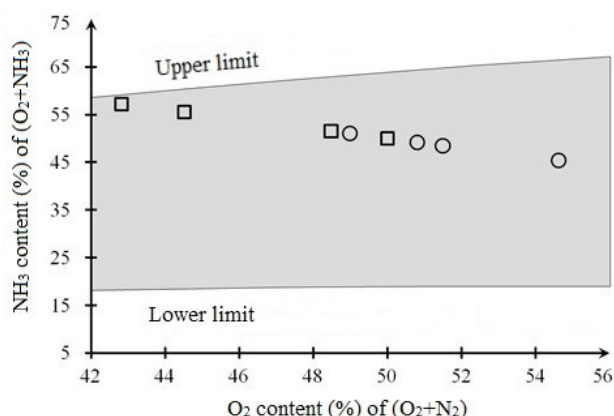


Рис. 4. Область распространения пламени  $\text{NH}_3\text{-O}_2$  (затушеванная трапеция), его концентрационные пределы (верхняя и нижняя линии-границы) и соотношения  $\text{O}_2/\text{NH}_3$  в опытах; данные приведены для экспериментов с Ar (круглые символы) и HF (квадратные символы)

Целью дальнейшего исследования было определение минимального количества метана, при котором фронт горения будет стабильным и конверсия аммиака близкой к 100%.

### Термодинамические расчеты в системе N-H-F-O-C

Расчеты термодинамически равновесного состава для системы элементов N-H-F-O-C

при давлении в системе  $P = 0,1$  МПа и в диапазоне изменения температуры 600 – 2000 К показали, что, как и для системы элементов N-H-F-O, при  $n_{\text{H}} \geq n_{\text{F}}$  единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода (рис. 5,а). Если  $n_{\text{H}} < n_{\text{F}}$ , то в термодинамически равновесном составе, помимо фторида водорода, присутствуют другие фторсодержащие вещества:  $\text{NF}_3$ ,  $(\text{NO})\text{F}$ ,  $\text{NOF}_3$ , F,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_4$  и  $\text{COF}_2$  (рис. 5,б).

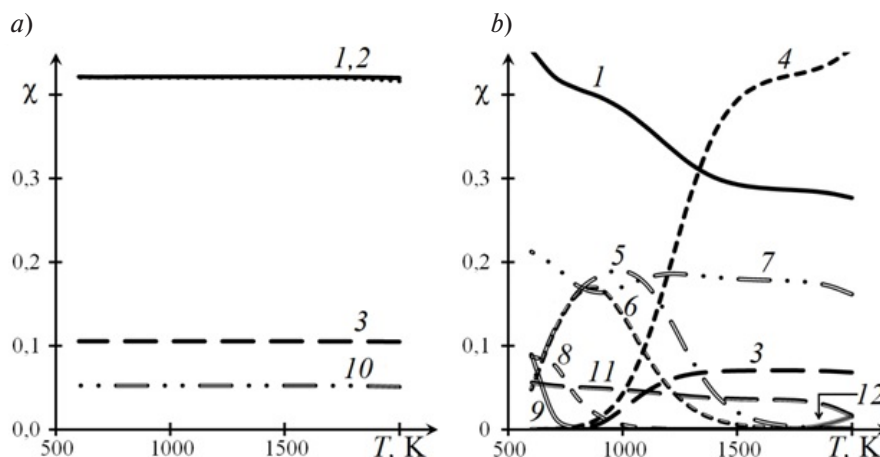


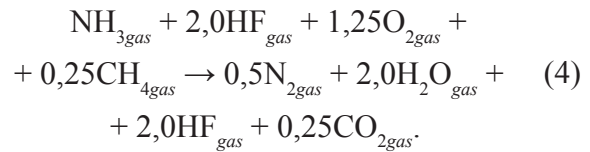
Рис. 5. Температурные зависимости термодинамически равновесного состава веществ (в мольных долях) в системе элементов N-H-F-O-C при различных соотношениях N-H-F-O-C: 1,00:6,00:2,00:2,50:0,25 (а) и 1,00:2,00:6,00:2,50:0,25 (б);  $n_{\text{F}} > n_{\text{H}}$ . Приведены данные для HF (1),  $\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{N}_2$  (3), F (4),  $\text{F}_2$  (5),  $(\text{NO})\text{F}$  (6),  $\text{O}_2$  (7),  $\text{NF}_3$  (8),  $\text{NOF}_3$  (9),  $\text{CO}_2$  (10),  $\text{CF}_4$  (11),  $\text{COF}_2$  (12)

**Результаты экспериментов  
в системе NH<sub>3</sub>-HF-O<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>**

Для стабилизации фронта пламени в системе NH<sub>3</sub>-HF-O<sub>2</sub> использовали метан, подавая в зону реакции смесь аммиака и метана. Содержание кислорода в системе соответствовало минимально необходимому для полного сгорания аммиака с образованием азота и паров воды, а также метана с образованием паров воды и диоксида углерода. Чтобы избежать возможного образования жидкого БФА при контакте аммиака с фторидом водорода в смесителе, опыты проводили при  $h = 0$  мм. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Было установлено, что при концентрации метана и кислорода в исходной смеси свыше 5,6 и 27,8 об.%, соответственно, удается сформировать устойчивый фронт горения. Ни метана, ни оксида углерода в продуктах реакции не было обнаружено (с точностью до 10<sup>-2</sup> %). Конверсия аммиака в режиме горения достигала 98% и практически не зависела от концентрации метана в смеси. Минимальное содержание метана и кислорода в смеси, при которых удавалось провести

реакцию в режиме горения, соответствует уравнению:



Для снижения расхода метана и содержания воды в продуктах процесса (4) можно использовать газообразный фтор F<sub>2</sub> в качестве инициатора реакционных цепей, стабилизирующего процесс горения. Известно, что элементный фтор имеет низкую энергию диссоциации, равную  $\Delta H_{\text{dis}} = 157,5$  кДж·моль<sup>-1</sup>, и наличие радикалов фтора в реагирующей смеси может стабилизировать фронт пламени [1]. Поэтому были проведены опыты, в которых в зону реакции подавали газообразный фтор в смеси с кислородом и фторидом водорода в количестве, соответствующем концентрации 0,5 – 1,3 об.% в смеси NH<sub>3</sub>+HF+O<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+F<sub>2</sub>. Однако сформировать устойчивый фронт горения в присутствии газообразного фтора без метана не удавалось (табл. 3). При наличии метана в

Таблица 2

**Состав продуктов взаимодействия NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в присутствии HF в режиме горения и конверсия NH<sub>3</sub> в зависимости от расходов исходных компонентов**

Исходная смесь, моль				W, см <sup>3</sup> /с	V <sub>R</sub> , см/с	V <sub>RC</sub> , см/с	V <sub>AC</sub> , см/с	Состав продуктов реакции, об.%				K <sub>gas</sub> , %	K <sub>liq</sub> , %
NH <sub>3</sub>	HF	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>					H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		
1,00	2,00	0,97	0,11	51,0	3,8	85,5	439,4	Сформировать устойчивый фронт пламени не удалось					
		1,25	0,25	50,0	3,7	82,7	437,5	0	0,50	0,01	0,25	95	97
		1,65	0,42	52,0	4,0	87,2	466,2		0,50	0,07	0,42	98	98
		1,59	0,42	53,0	4,0	88,4	480,7		0,03	0,50	0,02	0,42	96
	1,99	1,70	0,48	52,0	4,0	82,6	475,2	0	0,49	0,01	0,48	98	98

Обозначения: W – суммарный объемный расход компонентов при температуре потока  $t = 140^\circ\text{C}$ ; V<sub>R</sub>, V<sub>RC</sub>, V<sub>AC</sub> – скорости потоков в объемах реактора, кольцевого канала и осевого канала (соответственно) при температуре  $t = 140^\circ\text{C}$ ; K<sub>gas</sub>, K<sub>liq</sub> – величины конверсии аммиака – определенная по составу газообразных продуктов реакции и по составу жидкости в абсорбере после опыта, соответственно.



количестве, соответствующем концентрации 2,7 об.%, и газообразного фтора в количестве, соответствующем концентрации 0,5%, фронт горения был стабилен и конверсия аммиака в этом режиме достигала 98%. Таким образом, использование газообразного фтора позволяет снизить концентрацию метана в смеси, при которой фронт горения стабилен.

В проведенных экспериментах распространение пламени возможно как в смеси аммиака с кислородом, так и в смеси метана

с кислородом. Во всех опытах концентрация аммиака находилась внутри концентрационных пределов распространения пламени аммиака и кислорода (рис. 6), а метана – внутри концентрационных пределов распространения пламени метана и кислорода [18]. Нормальная скорость распространения пламени в смеси  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  составляет  $330 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , что в 2,4 раза больше, чем аналогичный показатель для смеси  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ . Поэтому можно предположить, что окисление метана является ведущей стадией волнового процесса (4) [19].

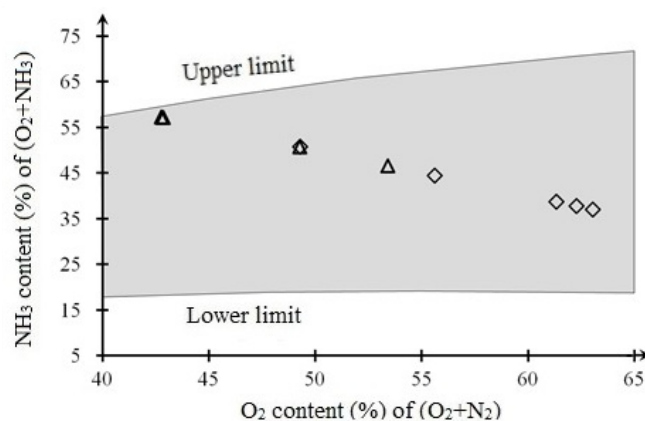


Рис. 6. Область распространения пламени  $\text{NH}_3\text{-O}_2$  (затушеванная трапеция), его концентрационные пределы (верхняя и нижняя линии – границы) и соотношения  $\text{O}_2/\text{NH}_3$  в опытах; данные приведены для экспериментов с  $\text{CH}_4$  (треугольные символы) и  $\text{F}_2$  (ромбические символы)

Таблица 3

**Состав продуктов взаимодействия  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{F}_2$  в присутствии HF в режиме горения и конверсия  $\text{NH}_3$  в зависимости от расходов исходных компонентов**

Исходная смесь, об.%					$W$ , см <sup>3</sup> /с	$V_R$ , см/с	$V_{RC}$ , см/с	$V_{AC}$ , см/с	Состав продуктов реакции, об.%			$K_{gas}$ , %	$K_{liq}$ , %
$\text{NH}_3$	HF	$\text{O}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{F}_2$					$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$		
1,00	2,00	0,97	0,11	0,02	50,0	3,8	84,2	430,0	0,49	0,03	0,11	97	98
		0,75	–	0,03	51,0	3,8	86,4	427,3	Сформировать устойчивый фронт пламени не удавалось				
		0,75	–	0,04	50,0	3,8	85,0	419,1					
		0,75	–	0,05	50,0	3,8	84,9	416,8					
		1,15	–	0,04	47,0	3,6	82,7	356,6					

Обозначения величин идентичны приведенным в табл. 2.

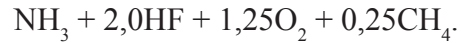
### Основные результаты работы и выводы

Расчетами с использованием программного комплекса АСТРА.4 показано, что в термодинамически равновесной смеси в системе элементов N-H-F-O в диапазоне изменения температуры 600 – 2000 К при соотношении химических элементов, соответствующем уравнению (1), единственным фторсодержащим веществом является фторид водорода, а прочие фториды и оксифториды азота отсутствуют.

Экспериментально установлено, что для данной конструкции лабораторного реактора типа «туннельная горелка» и форсуночного блока, используемых в опытах, не удается сформировать стабильный фронт горения аммиака в кислороде в присутствии фторида водорода в зоне реакции, в диапазоне изменения концентраций аммиака от 25,0 до 27,5%, фторида водорода от 50,0 до 55,1% и кислорода от 17,4 до 25,0 %, т.е. когда мольное соотношение составляет  $\text{NH}_3\text{-}2\text{HF-O}_2$  и концентрация аммиака находится внутри концентрационных пределов распространения пламени, если фторид водорода заменен азотом.

При использовании метана в смеси с аммиаком, когда концентрация метана в четырехкомпонентной смеси  $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-HF-O}_2$

была не менее 5,6%, мольное соотношение  $\text{NH}_3\text{-HF}$  соответствовало  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , а количество кислорода было достаточно для полного окисления как аммиака, так и метана:



При указанных условиях удалось сформировать устойчивый фронт горения. Конверсия аммиака в режиме горения достигала 98%.

Использование фтора в количестве, соответствующем его концентрации в смеси порядка 1%, не позволило получить стабильный факел горения аммиака в кислороде в присутствии фторида водорода. Применение же фтора в количестве, соответствующем концентрации порядка 0,5%, позволило снизить концентрацию метана, при которой фронт пламени стабилен, до 2,7%.

Предложенный метод может стать основой технологии получения фторида водорода из фторидов аммония, которые являются побочными продуктами некоторых производств.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические продукты. Справ. изд. Л.: Химия, 1990. 464 с.
2. Туманов В.В., Островский С.В., Старостин А.Г. Сырьевая база фтора в России и других странах // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2015. № 4. С. 124–136.
3. Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Алексеев Ю.И. и др. Новые аспекты безотходной технологии получения трифторида азота высокой чистоты фторированием расплава кислого бифторида аммония фтором // Труды II Международного сибирского семинара «Современные неорганические фториды». 11–16 июня 2006. Томск: ТПИ, 2006. С. 222–225.
4. Dahlke T., Ruffiner O., Cant R. Production of HF from  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  // Procedia Engineering. 2016. Vol. 138. Pp. 231–239.
5. Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Камбур П.С., Капустин В.В., Блинов И.А. Способ получения фторида водорода из водного раствора гексафторкремниевой кислоты. Пат. №2669838, Российская Федерация, МПК С 01 В 7/19; заявитель и патентообладатель – СПб. ООО «Новые химические продукты». № 2018101617; заявл. 16.01.18; опубл. 16.10.18, Бюлл. № 29. 9 с.
6. Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey. United States: Government Printing Office, 2019.
7. Pashkevich D.S., Mamaev A.V. Production

of hydrogen fluoride by processing fluorine-containing wastes and by-products of modern industries // WIT Transactions on Ecology and the Environment. 2019. Vol. 231. Pp. 111–123.

8. **Родин В.И., Харитонов В.П., Середенко В.А.** Технология фтороводорода серноокислотным разложением бифторида аммония // Химическая промышленность. 1999. Т. 76. № 12. С. 753–757.

9. **Kurapova E., Mukhortov D., Pashkevich D., Blinov I., Kambur P., Kambur M.** Production of hydrogen fluoride using fluorine-containing waste of manufacturing phosphate fertilizers // *Chimica Oggi – Chemistry Today*. 2017. Vol. 35. No. 3. Pp. 24–26.

10. **Пашкевич Д.С.** Регенерация фтора в виде фторида водорода из летучих фторсодержащих отходов в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 23–33.

11. **Шебеко Ю.Н., Трунев А.В., Цариченко С.Г., Зайцев А.А.** Исследование концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей на основе аммиака // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32. № 5. С. 3–7.

12. **Моррисон Р., Бойд Р.** Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1132 с.

13. **Пашкевич Д.С., Костяев Р.А.** Роль фтороводорода и дифторида кобальта в процессах фторирования углеводородов трифторидом кобальта // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. № 12. С. 2012–2017.

14. **Трусов Б.Г.** Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Приборостроение. Спец. выпуск 2: Программная инженерия. 2012. С. 240–249.

15. **Панкратов А.В.** Химия фторидов азота. М.: Химия, 1973. 264 с.

16. **Физические величины.** Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

17. **Снегирёв А.Ю.** Основы теории горения. СПб: Изд-во Политехнического университета, 2014. 350 с.

18. **Антонов В.Н., Лapidус А.С.** Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 415 с.

19. **Han J.W., Lee C.E., Kum S.M., Hwang Y.S.** Study on the improvement of chemical reaction mechanism of methane based on the laminar burning velocities in OEC // *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21. No. 6. Pp. 3202–3207.

*Статья поступила в редакцию 11.09.2020, принята к публикации 21.09.2020.*

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**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

**МУХОРТОВ Дмитрий Анатольевич** – кандидат технических наук, главный технолог ООО «Новые химические продукты», Санкт-Петербург, Российская Федерация.

191186, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 11  
dmukhortov@mail.ru

**КАПУСТИН Валентин Валерьевич** – ассистент 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



**КАМБУР Павел Сергеевич** – ассистент 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  
pavel.kambur@mail.ru

**КУРАПОВА Екатерина Сергеевна** – младший научный сотрудник Федерального государственного унитарного предприятия «Российский научный центр „Прикладная химия“», Санкт-Петербург, Российская Федерация.

193232, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, пр. Большевиков, 26  
e\_kurapova@mail.ru

**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

**МАСЛОВА Анастасия Сергеевна** – аспирантка 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  
anastasiamaslova5@gmail.com

## REFERENCES

1. **Maksimov B.N., Varabanov V.G., Serushkin I.L. et al.**, Promyshlennye fluororganicheskie produkty. Spravochnik [Industrial fluoroorganic products. Handbook], Khimiya, Leningrad, 1990.
2. **Tumanov V.V., Ostrovskij S.V., Starostin A.G.**, The mineral resource fluorine base of Russia and other countries, Vestnik of Perm National Research Polytechnic University, Chemical Technology & Biotechnology. (4) (2015) 124–136.
3. **Pashkevich D.S., Mukhortov D.A., Alexeev Yu.I., et al.**, New aspects of waste-free technology for producing high-purity nitrogen trifluoride by fluorination of a melt of acidic ammonium bifluoride with fluorine, Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Siberian Seminar “Modern Inorganic Fluoride” (Intersibfluorine-2006), June 11–16, 2006, Tomsk, TPU (2006) 222–225.
4. **Dahlke T., Ruffiner O., Cant R.**, Production of HF from H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Procedia Engineering. 138 (2016) 231–239.
5. **Pashkevich D.S., Mukhortov D.A., Kambur P.S., et al.**, Method of obtaining hydrogen fluoride, Pat. No. 2669838, Russian Federation, МРК С 01 В 7/19; SPb., “New Chemical Product” LLC is a declarant and a patentee, No. 2018101617; declar. 16.01.18; publ. 16.10.18, Bull. No. 29, 9 p.
6. Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey, United States Government Printing Office (2019).
7. **Pashkevich D.S., Mamaev A.V.**, Production of hydrogen fluoride by processing fluorine-containing wastes and by-products of modern industries, WIT Transactions on Ecology and the Environment, 231 (2019) 111–123.
8. **Rodin V.I., Kharitonov V.P., Seredenko V.A.**, Hydrogen fluoride technology by sulfuric acid decomposition of ammonium bifluoride, Russian Chemical Industry. 76 (12) (1999) 753–757 (in Russian).
9. **Kurapova E., Mukhortov D., Pashkevich D., et al.**, Production of hydrogen fluoride using fluorine-containing waste of manufacturing phosphate fertilizers, Chimica Oggi – Chemistry Today. 35 (3) (2017) 24–26.

10. **Pashkevich D.S.**, Regeneration of fluorine in the form of hydrogen fluoride from volatile fluorine-containing wastes in a hydrogen-containing fuel-oxygen-containing oxidant flame, *Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics*. 13 (6) (2019) 993–1003.
11. **Shebeko Yu.N., Trunev A.V., Tsarichenko S.G., Zaitsev A.A.**, Investigation of concentration limits of flame propagation in ammonia-based gas mixtures, *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 32 (5) (1996) 477–480.
12. **Morrison R., Boyd R.**, *Organic chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Allyn and Bacon Inc., Boston, 1970.
13. **Pashkevich D.S., Kostyaev R.A.**, Rol' fluorovodoroda i diflorida kobal'ta v protsessakh fluorirovaniya uglevodorodov trifloridom kobal'ta [The role of hydrogen fluoride and cobalt difluoride in the processes of fluorination of hydrocarbons with cobalt trifluoride], *Russian Journal of Applied Chemistry*. 67 (12) (1994) 2012–2017 (in Russian).
14. **Trusov B.G.**, Programmnaya sistema modelirovaniya fazovykh i khimicheskikh ravnovesiy pri vysokikh temperaturakh [Code system for simulation of phase and chemical equilibria at higher temperatures], *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Instrument Engineering, Special Iss. 2: Software Engineering* (2012) 240–249 (in Russian).
15. **Pankratov A.V.**, *Khimiya fluoridov azota* [Chemistry of the nitrogen fluorides], Khimiya, Moscow, 1973 (in Russian).
16. **Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z.** (Eds.), *Fizicheskie velichiny* [Handbook of Physical Quantities], Energoatomizdat, Moscow, 1991 (in Russian).
17. **Snegiryov A.Yu.**, *Osnovy teorii goreniya* [Principles of combustion theory], Polytechnical University Publishing, St. Petersburg, 2014 (in Russian).
18. **Antonov V.N., Lapidus A.S.**, *Proizvodstvo atsetilena* [Acetylene production], Khimiya, Moscow, 1970 (in Russian).
19. **Han J.W., Lee C.E., Kum S.M., Hwang Y.S.**, Study on the improvement of chemical reaction mechanism of methane based on the laminar burning velocities in OEC, *Energy & Fuels*. 21 (6) (2007) 3202–3207.

*Received 11.09.2020, accepted 21.09.2020.*

## THE AUTHORS

### **PASHKEVICH Dmitrii S.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29, Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
pashkevich-ds@yandex.ru

### **MUKHORTOV Dmitrii A.**

*LLC "New chemical products"*  
11, A, Moyka River Emb., St. Petersburg, 191186, Russian Federation  
dmukhortov@mail.ru

### **KAPUSTIN Valentin V.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29, Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
valentin.kapustin.2014@yandex.ru

### **KAMBUR Pavel S.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29, Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
pavel.kambur@mail.ru



**KURAPOVA Ekaterina S.**

*Russian Scientific Center "Applied Chemistry"*

26, Bolshieviki Ave., St. Petersburg, 193232, Russian Federation

e\_kurapova@mail.ru

**ZIMIN Arsenii R.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*

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

fz1min@yandex.ru

**MASLOVA Anastasiia S.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*

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

anastasiiamaslova5@gmail.com