

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A**Štúdium absorpcie fluorovodíka vo vodných roztokoch**

M. PAUČÍROVÁ, K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava**Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Stanovilo sa zloženie azeotropickej zmesi HF + H₂O pri teplote 25 ± 1 °C. Určila sa hodnota 36,60 ± 0,45 % váh. HF. Sledovala sa absorpcia plyného fluorovodíka o koncentrácii 1–3 · 10² mg HF/m³ vzduchu v 2 % roztoku NaOH. Zistilo sa, že pri prietoku 1,0–1,5 l/min. je absorpcia prakticky 100 %.

S rozvojom výroby hliníka dostáva sa do popredia problém exhalátov vznikajúcich pri elektrolýze. Pretože zlúčeniny fluóru, ktoré sú zložkou exhalátov, sú vo všeobecnosti škodlivé, bolo treba sa zaoberať otázkou ich zachytenia a zneškodnenia neutralizáciou v alkalických roztokoch, prípadne ich regenerovať vo forme kryolitu.

Účelom tejto práce bolo zistiť optimálne podmienky absorpcie fluorovodíka z plynnej zmesi o takej koncentrácii, v akej vystupuje v potrubí primárneho odsávania pri elektrolytickej výrobe hliníka, t. j. o koncentrácii rádove 1 – 3 · 10² mg HF/m³ vzduchu. Jedným z problémov, ktoré sa museli vyriešiť pri experimentálnom overení optimálnych podmienok absorpcie, je rovnomerné dávkovanie plyného fluorovodíka počas merania.

Na prípravu plyného fluorovodíka bolo možné použiť tieto spôsoby:

1. odparovanie kyseliny fluorovodíkovej prikvapkávanej z byrety do vyhrievaného platinového kelímka,
2. prebublávanie vzduchu alebo inertného plynu cez vodný roztok kyseliny fluorovodíkovej,
3. presávanie suchého vzduchu nad kyselinou fluorovodíkovou. Tento spôsob je najvhodnejší pre rovnomerné dávkovanie kyseliny fluorovodíkovej.

Zloženie použitej kyseliny fluorovodíkovej sa v priebehu pokusu nemesmie meniť, z čoho vyplýva, že treba použiť azeotropickú zmes. Meranie sa uskutočnilo pri teplote 25 °C.

Väčšina údajov literatúry [1, 5, 10, 11, 13, 14] uvádza zloženie azeotropických zmesí HF + H₂O pri teplote varu zmesi za normálneho tlaku, pričom hodnoty udávané jednotlivými autormi sa značne líšia (35,73–48,17 % váh. HF). Údaje zloženia azeotropických zmesí pri iných teplotách sú takisto veľmi nejednotné. Pri teplote 25 °C sú v literatúre uvedené hodnoty ca 18 %

mol. (ca 20 % váh. HF) [6] a 26,1 % mol. HF (29 % váh. HF) [9]. Z výsledkov práce [3] vyplýva, že azeotropická zmes pri 25 °C obsahuje nad 29 % váh. HF. Podľa práce [12] je koncentrácia kyseliny fluorovodíkovej v azeotropickej zmesi pri 30 °C v rozmedzí 30–50 % HF.

Pretože údaje literatúry nie sú jednotné, urobil sa výpočet azeotropickej zmesi HF + H₂O v závislosti od teploty podľa [8], pričom údaje zloženia azeotropickej zmesi pri bode varu zmesi a tlak pár HF sú podľa [14] a tlak pár H₂O podľa [7]. Vypočítané zloženie azeotropickej zmesi je 14,1 % mol. HF + 85,9 % mol. H₂O (14,7 % váh. HF + 85,3 % váh. H₂O).

Vypočítať zloženie azeotropickej zmesi HF + H₂O iným spôsobom [2] nie je možné pre nedostatok údajov potrebných pre tento výpočet. Z uvedeneho prehľadu je zrejmé, že jednotlivé údaje o zložení azeotropickej zmesi sústavy HF + H₂O pri 25 °C sa podstatne líšia. Preto bolo potrebné určiť ho experimentálne.

Experimentálna časť

Chemikálie

Pri práci sa použili HF p. a., NaOH p. a., 0,1 N-HCl, 2 N-NaCl, 0,02 % alizarínsulfonán sodný, 0,004 N-Th(NO₃)₄ a 0,05 % 2,5-dinitrofenol.

Zariadenie

Merania sa uskutočnili dynamickou metódou, pri ktorej sa presával vzduch konštantnou rýchlosťou nad návažkom kyseliny fluorovodíkovej o známej koncentrácii. Použila sa aparátúra podľa [15]. Vzduch, ktorý sa presával zariadením, zbavoval sa vlhkosti a CO₂ vedením cez nátronové vápno, aktívne uhlie a silikagél a prechádzal cez kapilárny prietokomer do polyetylénového sýtiča. Pracovalo sa s dvoma druhmi sýtičov. Pri výskume zloženia azeotropickej zmesi HF + H₂O sa ako sýtič použil polyetylénový valec (priemer 40 mm, dĺžka 300 mm). V strede bol umiestnený platinový mikrokelímok (priemer 12 mm, výška 15 mm), resp. platinová lodička polovalcovitého tvaru (dĺžka 45 mm, šírka 12 mm) s návažkom kyseliny fluorovodíkovej.

Sýtič použitý pri absorpčných pokusoch mal tvar jednocestného kohúta, ktorý mal v spodnej časti priestor pre umiestnenie platinového kelímka. Polyetylénový kohút na doraz uzavrel priestor s kelímkom a jeho vysunutím bolo možné regulovať koncentráciu HF v plynnej fáze.

Na absorpciu pár HF + H₂O sa použili tri polyetylénové premývačky s 2 % roztokom NaOH. Vzduch sa nasával olejovou vývevou RV-5, ku ktorej bol pripojený 50 l balón ako vyrovnávač tlaku. Teplota presávaného vzduchu, meraná teplomerom zaradeným za premývačkami, bola 25 ± 1 °C.

Pracovný postup

Pracovný postup pri určovaní azeotropického zloženia HF + H₂O

Kyselina fluorovodíková o známej koncentrácii sa navážila na analytických váhach s presnosťou ± 0,0002 g do platinového kelímka. Návažok bol 0,295–0,305 g. Kelímok

sa vložil do sýtiča a potom sa nad ním presával vzduch rýchlosťou 1 l/min. do dosiahnutia konštantnej koncentrácie roztoku. Po skončení presávania sa zistilo zloženie zvyšku v kelímku. Na rozdiel od prác [3, 6, 9, 12] zamerali sme sa v tejto práci na priame určenie zloženia azeotropickej zmesi sústavy HF—H₂O na základe známeho množstva kyseliny fluorovodíkovej v kelímku po dosiahnutí konštantného zloženia zvyšku.

Vychádzalo sa z kyseliny obsahujúcej 42,8 % HF. Koncentrácia počas merania klesala, až sa napokon stabilizovala okolo 36,6 %. V ďalšej sérii pokusov koncentrácia východiskovej kyseliny bola 22,7 % HF. V tomto prípade koncentrácia HF stúpala až do dosiahnutia 36,6 %. Pri prietoku 1 l/min. sa konštantné zloženie zvyšku dosiahlo po 10 hodinách, kým pri prietoku 2 l/min. po 6 hodinách presávania.

Pracovný postup pri absorpcii HF v roztoku NaOH

Do sýtiča, v ktorom bol umiestený platinový kelímok, navážila sa kyselina fluorovodíková o azeotropickej koncentrácii v množstve 0,3 g. Ako absorpčný roztok sa použil 2 % roztok NaOH. Náplň absorbérov bola 50 ml.

Absorpcia HF sa sledovala pri štyroch prietokoch vzduchu: 1,0; 1,5; 2 a 2,5 l/min., pričom koncentrácia plynnej fázy bola $1-3 \cdot 10^2$ mg HF/m³ vzduchu. Doba presávania vzduchu bola podľa veľkosti prietoku pri 1,0 l/min. 4 hodiny, pri 1,5 l/min. 3 hodiny, pri 2,0 l/min. 2½ hodiny a pri 2,5 l/min. 2 hodiny. Po skončení presávania sa titráciou Th(NO₃)₄ stanovila koncentrácia zvyšku HF v kelímku, ako aj množstvo HF zachytenej v absorbéroch.

Analytické stanovenia

Koncentrácia kyseliny fluorovodíkovej sa stanovovala dvoma metódami: nepriamou acidimetrickou metódou, pri ktorej sa vzorka HF neutralizuje nadbytkom NaOH a spätne sa titruje s HCl na fenolftaleín za horúca, a titráciou Th(NO₃)₄ podľa [4], ktorá je špecifická pre mikrokvantá fluóru. Vzorky z absorbérov sa titrovali s Th(NO₃)₄.

Výsledky a diskusia

Zloženie azeotropickej zmesi HF + H₂O pri 25 °C

Zloženie azeotropickej zmesi HF + H₂O sa vypočítalo na základe analýz 20 vzoriek, pričom sa vychádzalo z HF jednak o vyššej koncentrácii, jednak o nižšej koncentrácii, než zodpovedá azeotropickému zloženiu. Obsah HF vo zvyšku bol v oboch prípadoch rovnaký. Pri titrácii s Th(NO₃)₄ sa v azeotropickej zmesi stanovilo $36,60 \pm 0,45$ % HF. Acidimetrickou metódou sa stanovila prakticky rovnaká hodnota $36,50 \pm 0,35$ % HF.

Stanovené hodnoty sa značne líšia od údajov v prácach [6, 9]. Nedostatkom práce [6] je, že autori, ktorí určili zloženie azeotropickej zmesi na základe merania parciálnych tlakov HF a H₂O, nemerali parciálny tlak vodnej pary priamo nad roztokom kyseliny fluorovodíkovej o rôznej koncentrácii, ale určovali ho nepriamym spôsobom na základe niektorých zjednodušujúcich predpokladov. Použitá analytická metóda (stanovenie koncentrácie kyseliny

fluorovodíkovej pomocou merania elektrickej vodivosti roztoku) je v danom prípade málo presná.

Autori práce [9] merali takisto parciálne tlaky zložiek. Na indikáciu úplnej absorpcie použili metyloranž. Treba brať do úvahy, že kyselina fluorovodíková je slabá kyselina, ktorej disociačná konštanta sa mení v rozmedzí od $5,97 \cdot 10^{-3}$ (pri zriedení 0,5 l H_2O/mol HF) do $3,53 \cdot 10^{-4}$ (pri zriedení 10 000 l H_2O/mol HF). Metyloranž ako indikátor má interval farebného prechodu 3,1 — 4,4 pH. Napríklad pri vodnom roztoku o koncentrácii 0,001 N-HF je jeho $pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \log c = 3,2$ a teda až do tejto koncentrácie nedôjde k výraznej farebnej zmene indikátora. Preto nie je možné použiť metyloranž ako indikátor na kvantitatívne stanovenie HF.

Podľa údajov v práci [3] klesá sumárny tlak $p_{HF} + p_{H_2O}$ v sledovanej koncentračnej oblasti (0—29 % HF) pri zvyšovaní koncentrácie kyseliny fluorovodíkovej približne lineárne. Parciálne tlaky nad koncentrovanejšími roztokmi autori nemerali. Z udaných číselných hodnôt však vyplýva, že v azeotropickom bode je koncentrácia kyseliny fluorovodíkovej vyššia než 29 %.

V práci [12] sú uvedené výsledky merania parciálnych tlakov HF a H_2O nad roztokmi 10, 20, 30, 50, 70 % HF. Z priebehu závislosti sumárneho tlaku pár od koncentrácie HF v roztoku vyplýva, že zloženie azeotropickej zmesi je medzi 30—50 % HF. Závery prác [3, 12] sú v súlade s hodnotou nami stanovenou.

Absorpcia fluorovodíka v 2 % roztoku NaOH

Sledovala sa absorpcia HF pri štyroch hodnotách prietoku vzduchu (tab. 1).

Tabuľka 1

Prietok l/min.	Počet meraní	Absorbované množstvo HF %	Smerodajná odchýlka	Maximálna odchýlka
1,0	20	104,1	4,8	9,7
1,5	16	97,9	2,4	4,7
2,0	16	87,7	4,5	8,8
2,5	12	85,6	2,5	3,9

Ako vyplýva z nameraných hodnôt, pri zvyšovaní prietoku klesá percentuálne zachytené množstvo fluorovodíka. Príčinu tejto zákonitosti sa nepodarilo jednoznačne zistiť. Je však pravdepodobné, že výsledky sú okrem iného ovplyvnené materiálom aparatury. Polyetylén je do určitej miery pórovitý materiál. Možno predpokladať, že pri určitých podmienkach môže absorbovať určité množstvo fluorovodíka, z ktorého sa potom pri zmenených

podmienkach môže väčší alebo menší podiel uvoľňovať. Aby sme overili predpoklad o sorpcii fluorovodíka polyetylénom, presávala sa pri sérii pokusov polyetylénová aparátúra čistým vzduchom. Výsledky týchto meraní ukázali, že pri rýchlosti prietoku vzduchu 2—2,5 l/min. stanovilo sa po dvojhodinovom presávaní 1—2 % HF vzhľadom na množstvo zachytené pri absorpcii fluorovodíka v 2 % NaOH pri rovnakom prietoku. Na základe nameraných hodnôt môžeme predpokladať, že pri použití polyetylénovej aparatúry je pre danú koncentráciu plynnej zmesi fluorovodíka optimálna veľkosť prietoku vzduchu 1,0—1,5 l/min., keď vzniká určitý stacionárny stav spôsobený dynamickou rovnováhou medzi množstvom fluorovodíka, ktoré aparátúra viaže a uvoľňuje.

Ďakujeme prom. chem. M. Uhrovej z Katedry anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej za pripomienky a N. Sedláčkovej za spoluprácu pri analytickej časti práce.

ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. Паучирова, К. Матиашовски, М. Малиновски
Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Был определен состав азеотропной смеси HF + H₂O при температуре 25 ± 1°. Была определена средняя величина из 20 измерений, равная 36,60 ± 0,45 % весовых HF.

Изучалось поглощение газообразного HF при концентрации 1 — 3 · 10² мг HF/м³ воздуха в 2 %-ном растворе NaOH. Степень поглощения была изучена при 4 значениях скорости протекания воздуха, а именно: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 л/мин. Найдено, что оптимальная скорость протекания воздуха 1,0—1,5 л/мин, когда происходит практически 100 %-ное поглощение. Измерение производилось в полиэтиленовой аппаратуре.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER ABSORPTION VON FLUORWASSERSTOFF IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

M. Paučírová, K. Matiašovský, M. Malinovský

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde die Zusammensetzung des azeotropischen Gemisches HF + H₂O bei einer Temperatur von 25 °C ± 1 grd bestimmt. Als Durchschnitt von 20 Messungen wurde der Wert 36,60 ± 0,45 Gew. % HF ermittelt.

Es wurde die Absorption gasförmigen HF mit einer Konzentration von $1 - 3 \cdot 10^2$ mg HF/m³ Luft in einer 2 %igen NaOH-Lösung untersucht. Der Absorptionsgrad wurde bei 4 verschiedenen Werten von Luftdurchfluß studiert, u. zw. bei: 1,0; 1,5; 2,0 und 2,5 l/Min. Es wurde festgestellt, daß der optimale Luftdurchfluß 1,0–1,5 l/Min. beträgt, wobei praktisch eine 100 %ige Absorption erfolgt. Die Messung wurde in einer Polyäthylenapparatur vorgenommen.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Bineau A., *Ann. chim. phys.* (3) **7**, 257 (1843).
2. Boulik T., Kuchynka K., *Chem. listy* **50**, 1181 (1956).
3. Brosheer J. C., Lenfesty F. A., Elmore K. L., *Ind. Eng. Chem.* **39**, 423 (1947).
4. Delmárová V., Machů L., Malinovský M., Moncmanová A., *Chem. zvesti* **17**, 787 (1963).
5. Deussen E., *Z. anorg. Chem.* **49**, 297 (1906).
6. Fredenhagen K., Wellmann M., *Z. physik. Chem. A* **162**, 454 (1932).
7. *Fyzikálně-chemické tabulky*, I. časť, 421. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1953.
8. Hougen O. A., Wattson K. M., *Chemical Process Principles*, Part II, 916–919. J. Wiley & Sons, Inc. New York 1947.
9. Chajdukov N., Lineckaja Z., Bognovarov A., *Ž. prikl. chim.* **9**, 439 (1936).
10. Muehlberger C. W., *J. Phys. Chem.* **32**, 1888 (1928).
11. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A., *Ind. Eng. Chem.* **39**, 427 (1947).
12. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1504 (1949).
13. Roscoe H., *J. Chem. Soc.* **13**, 162 (1860).
14. Ryss I. G., *Chimija ftora i jeho neorganičeskij sojedinenij*, 55, 83. Goschimizdat, Moskva 1956.
15. Uhrová M., Malinovský M., *Chem. zvesti* **19**, 302 (1965).

Do redakcie došlo 25. 7. 1963

V revidovanej podobe 21. 1. 1965

Adresa autorov:

Inž. Marta Paučírová, inž. Kamil Matiašovský, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.

Doc. inž. Milan Malinovský, CSc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska ul.