

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ БРОМИДОВ МЕТАЛЛОВ С ГАЗООБРАЗНЫМ ФТОРОМ

Рыбаков А.В.

Научный руководитель: Ивлев С.И., ассистент

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: Andrey374@mail.ru

Фторидные процессы нашли широкое применение в аналитическом определении металлов в твердых рудных и технологических материалах. Так, в настоящее время для определения содержания благородных, редкоземельных и радиоактивных металлов в различных рудах возможно применение процесса окислительного фторирования [1]. Одним из наиболее эффективных и реакционноспособных фторокислелей считается трифторид брома. Однако широкое применение трифторида брома затруднено по причине высокой химической и коррозионной активности этого реагента и сложности обеспечения техники безопасности при обращении с ним. В связи с этим, актуальным становится вопрос поиска альтернативных реагентов, способных более безопасно, но в то же время эффективно фторировать различные рудные материалы. В качестве таких веществ в последнее время рассматриваются комплексные соединения трифторида брома с щелочными и щелочноземельными металлами – вещества класса тетрафтороброматов $Me(BrF_4)_n$ [2].

Наиболее перспективным методом синтеза подобных комплексных соединений в настоящее время считается метод прямого фторирования бромидов щелочных и щелочноземельных металлов элементарным фтором, однако в литературных источниках присутствуют результаты исследований только применительно к получению тетрафторобромата калия [3]. Таким образом, целью данной работы явилось изучение кинетики процесса газофазного фторирования бромидов рубидия, цезия и бария в вертикальном реакторе элементарным фтором.

Эксперименты по изучению кинетических закономерностей проводились в установке, аналогичной приведённой в работе [3]. В ходе исследования были сняты зависимости изменения массы навески бромида металла от температуры и времени фторирования. Время фторирования составило 70 минут, средняя масса навесок – ~0,5 г, а расход фтора – 0,118 г/мин. Далее в работе будут приведены расчеты и анализ данных на примере бромида рубидия, поскольку зависимости, полученные для остальных бромидов, обрабатывались подобным образом.

На рисунке 1 представлена зависимость степени реагирования от температуры и времени фторирования для бромида рубидия.

Для определения энергии активации и константы скорости реакции фторирования в реакторе необходимо линеаризовать полученные

экспериментальные данные в координатах одного из уравнений гетерогенной кинетики: Яндера, сокращающейся сферы или Кранка-Гинстлинга-Броунштейна [2].

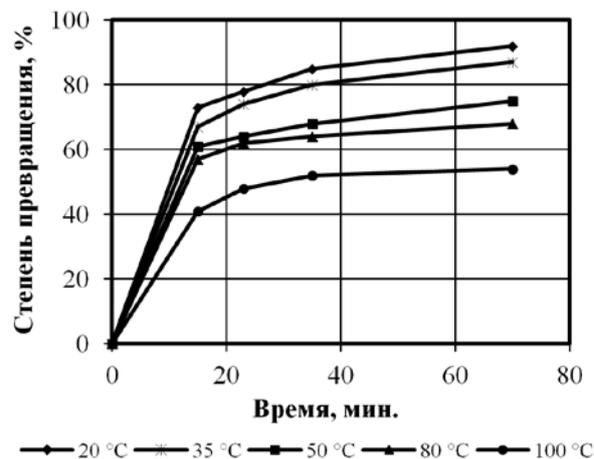


Рис. 1. Зависимость степени реагирования от времени при синтезе $RbBrF_4$ при различных температурах

При линеаризации полученных данных по указанным уравнениям было отмечено, что наилучшие результаты могут быть получены при использовании уравнения Кранка-Гинстлинга-Броунштейна. Отсюда следует вывод, что реакция фторирования протекает с образованием слоя продукта, по толщине сравнимого с размером частиц, который замедляет дальнейшее взаимодействие исходных реагентов. Результаты линеаризации данных для синтеза $RbBrF_4$ представлены на рисунке 2.

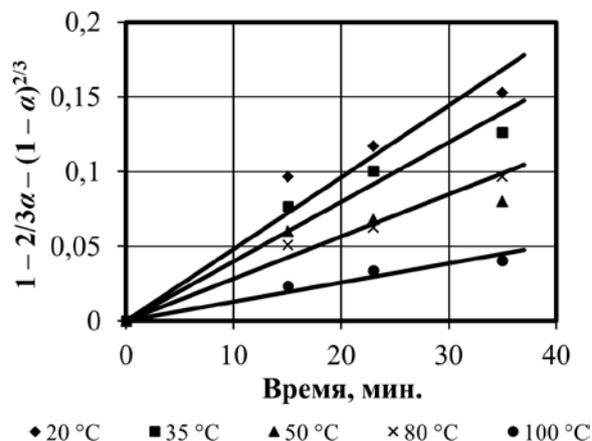


Рис. 2. Линеаризация данных по синтезу $RbBrF_4$ согласно уравнению Кранка-Гинстлинга-Броунштейна

Исходя из определения уравнений гетерогенной кинетики тангенс угла наклона аппроксимирующих прямых равен константе скорости процесса. В таблице 1 представлены найденные таким образом значения константы скорости процесса синтеза тетрафторобромата рубидия при различных температурах.

Таблица 1 – Значения константы скорости реакции синтеза RbBrF_4

T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	k_T	$\ln k_T$
293	0,00341	0,00429	-5,45
308	0,00325	0,00359	-5,63
323	0,00309	0,00271	-5,91
353	0,00283	0,00220	-6,12
373	0,00268	0,00108	-6,83

Дальнейший расчёт энергий активации рассматриваемых процессов проводился по уравнению Аррениуса:

$$\ln k_T = \ln k_0 - E_a/(R \cdot T),$$

где k_T – константа скорости при заданной температуре;

k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_a – кажущаяся энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура процесса.

Графическая аппроксимация данных процесса в координатах уравнения Аррениуса представлена на рисунке 3.

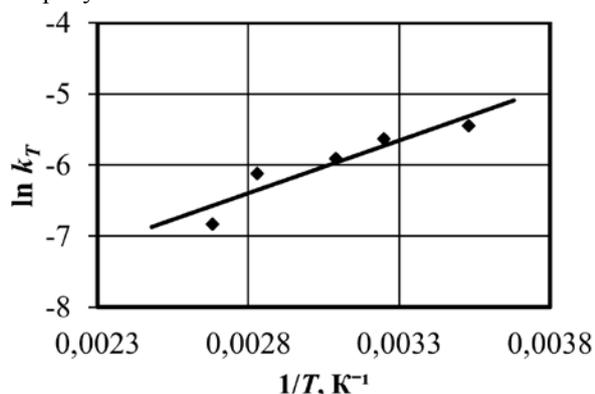


Рис. 3. Линеаризация данных по синтезу RbBrF_4 в координатах уравнения Аррениуса

По тангенсу угла наклона линии, аппроксимирующей графическую зависимость в координатах уравнения Аррениуса, было определено значение кажущейся энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (k_0) для процесса взаимодействия фтора с бромидом рубидия.

Процессы синтеза тетрафтороброматов цезия и бария аналогично RbBrF_4 с достаточной степенью достоверности описываются кинетическим

уравнением Кранка-Гинстлинга-Броунштейна. Для данных веществ были найдены энергии активации и значения предэкспоненциального множителя. В таблице 2 представлены сводные кинетические параметры процессов синтеза всех исследуемых соединений.

Таблица 2 – Кинетические параметры процессов синтеза RbBrF_4 , CsBrF_4 и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Вещество	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, c^{-1}
RbBrF_4	12,8	$0,0275 \cdot 10^{-3}$
CsBrF_4	11,0	$0,0372 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$	12,5	$0,0275 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, в настоящем исследовании были получены кинетические параметры фторирования бромидов рубидия, цезия и бария. Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод, что процессы получения тетрафтороброматов рубидия, цезия и бария с достаточной степенью достоверности описываются кинетическим уравнением Кранка-Гинстлинга-Броунштейна и протекают во внешнедиффузионной области. Значения кажущихся энергий активаций подтверждают лимитирование процесса синтеза внешней диффузией. Также замечено уменьшение величины кажущейся энергии активации от Rb к Cs. Это может быть объяснено с точки зрения способности катиона металла образовывать устойчивый комплекс с трифторидом брома, тем ниже величина необходимой энергии активации.

Исходя из отношения всех данных реакций к внешнедиффузионной области, следует вывод, что для интенсификации процесса необходимо обеспечение непрерывного перемешивания бромида металла. Таким образом, наиболее оптимальным аппаратом для синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов является реактор шнекового типа.

Список литературы

1. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 2. – С. 118–142.
2. 3. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
3. Власевский Р.М., Ивлев С.И. Кинетика газофазного процесса получения тетрафторобромата калия // Материалы конференции ВНКСФ–15, Кемерово–Томск, 2009, с. 474–475.