

УДК 546.93:546.06

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ С ФТОРОКИСЛИТИЛЯМИ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРИДА БРОМА

И.И. Жерин, В.В. Зюбанова, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов

Томский политехнический университет

E-mail: shagalov@tpu.ru

Описаны условия и характер процесса взаимодействия металлического иридия с раствором тетрафторобромата калия в трифториде брома и в расплаве тетрафторобромата калия.

### Ключевые слова:

Иридий, тетрафторобромат калия, трифторид брома, гексафтороиридат(V) калия.

### Key words:

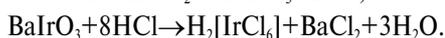
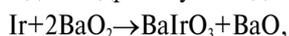
Iridium, potassium tetra-fluoro-bromate, bromine trifluoride, potassium hexafluoroiridate(V).

Одной из проблемой определения благородных металлов в твердых природных и технологических материалах является пробоподготовка, эффективность которой определяется полнотой и скоростью перевода металлов в раствор, расплав или иное гомогенизированное состояние. В аналитической практике описано несколько способов растворения иридия [1], основные из которых рассмотрены ниже.

Иридий нерастворим в царской водке, однако при очень тонком измельчении или в составе сплава с платиной в малых количествах реагирует с ней, образуя хлоридные комплексы. Иридий взаимодействует с горячим раствором хлората натрия в концентрированной соляной кислоте в запаянной ампуле при температуре 125...150 °С:



При окислительном сплавлении со щелочами иридий образует иридаты, которые при выщелачивании плава водой гидролизуются до оксидов:



Для растворения благородных металлов известно [2] применение фторокислителей –  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ , а также тетрафторобромата калия.

Целью данной работы являлось исследование условий и характера взаимодействия раствора тетрафторобромата калия в трифториде брома, а также расплава тетрафторобромата калия с металлическим иридием.

Взаимодействие металлического иридия с тетрафтороброматом калия протекает с образованием гексафтороиридата(V) калия [3]:



Трифторид брома при нормальных условиях – почти бесцветная светло-желтая жидкость, является сильнейшим фторокислителем, ионизирующим растворителем и комплексообразователем с температурой кипения 125,75 °С. Он использовался в качестве растворителя тетрафторобромата калия, ко-

торый представляет собой белый, сыпучий, кристаллический порошок, устойчивый в воздухе, с температурой плавления ~330 °С и давлением пара <12 кПа [4].

Исследования проводили в изотермических условиях с контролем температуры с помощью хромель-алюмелевой термопары; точность регулирования температуры составляла  $\pm 0,25$  К. В качестве реактивов использовалась проволока иридия чистотой 99,9 %, трифторид брома и тетрафторобромат калия с содержанием основного вещества 99,8 и 99,5 % соответственно.

Для разложения пробы навеску Ir массой до 0,5 г помещали в тефлоновый реактор с раствором тетрафторобромата калия в трифториде брома. Для определения степени превращения  $\alpha$  Ir в зависимости от времени  $\tau$  растворение проводили в изотермических условиях при 373, 388, 398 и 403 К. Максимальная продолжительность опытов доходила до 6 ч. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Для математической обработки полученных результатов с целью определения зависимости, связывающей степень превращения вещества от времени и температуры, использовались уравнения: сокращающейся сферы  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$ , Яндера  $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k\tau$  и Гистлинга  $1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$ .

Уравнения составлены таким образом, что если правую часть принять за значение функции, а время за аргумент, то получится график прямой линии, тангенс угла наклона которой будет численно равен константе скорости  $k$  [5].

Для того, чтобы определить, какое из вышеперечисленных уравнений более точно описывает экспериментальные данные, необходимо пересчитать степень реагирования в анаморфозы нескольких уравнений и сравнить, какая из них более точно соответствует прямой линии.

Графики линеаризации кинетической кривой по различным уравнениям приведены на рис. 1. Из графических зависимостей видно, что кинетическая кривая наиболее точно линеаризуется в координатах

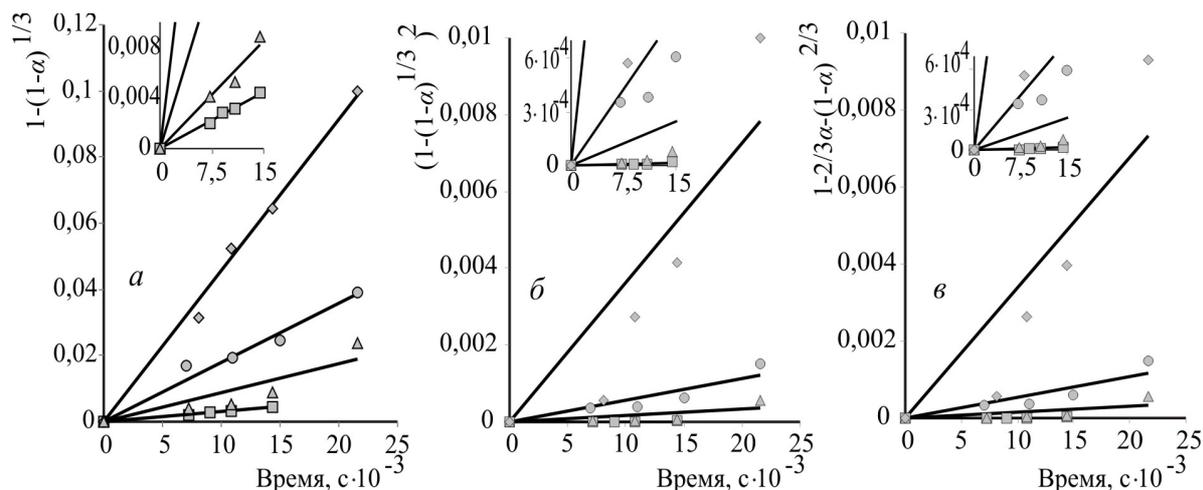


Рис. 1. Линеаризация кинетических данных процесса растворения Ir в смеси фторокислителей согласно кинетическим уравнениям: а) сокращающейся сферы; б) Яндера; в) Гистлинга. – 373 К, – 388 К, – 398 К, – 403 К

уравнения сокращающейся сферы (рис. 1, а), т. е. именно уравнение сокращающейся сферы наиболее точно описывает кинетику процесса растворения Ir с использованием раствора тетрафторобромата калия в трифториде брома.

Таблица 1. Зависимость степени превращения  $\alpha$  Ir в растворе  $\text{BrF}_3 - \text{KBrF}_4$  от времени  $\tau$  при различных температурах

T, K	$\tau, \text{c} \cdot 10^{-3}$	$\alpha(\tau)$
373	0	0
	7,2	0,006
	9,0	0,008
	10,8	0,009
	14,4	0,013
388	0	0
	7,2	0,012
	10,8	0,016
	14,4	0,026
	21,6	0,070
398	0	0
	7,0	0,055
	11,0	0,057
	15,0	0,072
	21,6	0,113
403	0	0
	8,1	0,070
	10,8	0,149
	14,4	0,181
	21,6	0,271

Наиболее близкой к единице величина достоверности аппроксимации получена при использовании уравнения сокращающейся сферы.

На рис. 2 представлен график зависимости скорости растворения иридия от температуры в координатах уравнения Аррениуса

$$\ln k_T = \ln k_0 - E_a/RT,$$

где  $k_T$  – температурная константа скорости,  $k_0$  – истинная константа скорости,  $E_a$  – энергия активации.

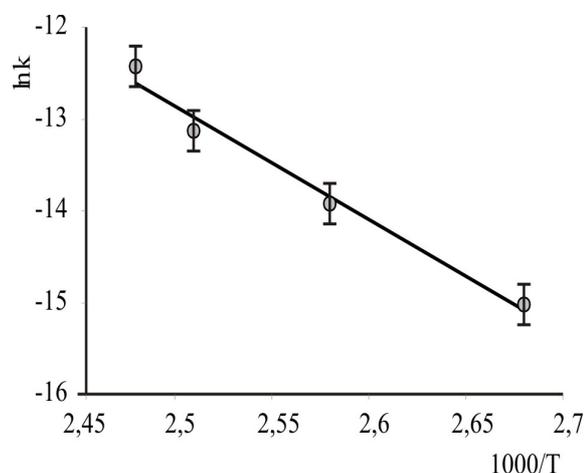


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции растворения Ir в растворе  $\text{BrF}_3 - \text{KBrF}_4$  от обратной температуры

Из графика (рис. 2) следует, что  $\ln k_0 = 12,05$ , а  $k_0 = 0,17 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ . Определив тангенс угла наклона прямой, можно выразить кажущуюся энергию активации реакции растворения иридия в среде фторокислителей на основе трифторида брома ( $E_a = 107 \text{ кДж/моль}$ ). Это указывает, что процесс растворения иридия протекает в кинетической области реагирования, т. е. лимитируется химической реакцией. Интенсифицировать процесс в кинетической области можно увеличением температуры.

Зависимость степени превращения от времени для данного процесса описывается уравнением:

$$\alpha = 1 - (1 - \exp(-10700/RT) \cdot \tau)^3.$$

Применение растворов на основе  $\text{BrF}_3$  ограничивается его температурой кипения, поэтому дальнейшие исследования процесса растворения иридия при более высоких температурах проводили только в расплаве тетрафторобромата калия.

С этой целью вещества смешивали в массовом соотношении Ir :  $\text{KBrF}_4 = 1:10$ , и проводили растворение в стеклоуглеродном реакторе при температу-

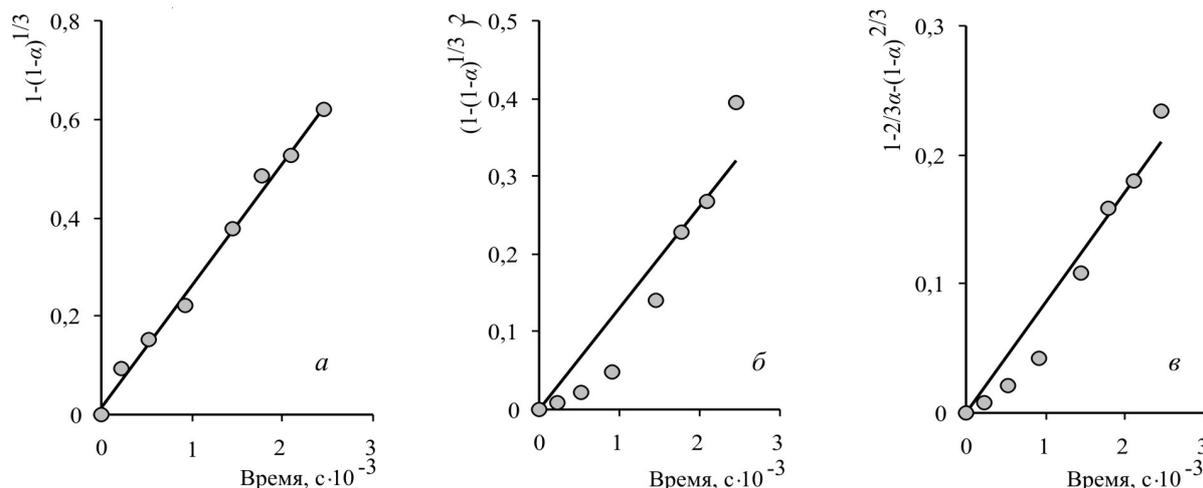


Рис. 3. Линеаризация кинетических данных процесса растворения Ir в расплаве  $KBrF_4$  при 673 К согласно кинетическим уравнениям: а) сокращающейся сферы; б) Яндера; в) Гистлинга

ре 673 К в атмосфере аргона. Экспериментальные зависимости степени реагирования от времени представлены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость степени превращения Ir в расплаве  $KBrF_4$  от времени при 673 К

$\tau$ , с	$\alpha(\tau)$
0	0
230	0,253
530	0,391
920	0,528
1450	0,755
1780	0,860
2100	0,893
2450	0,947

Полученные данные подвергались математической обработке по методике описанной выше. Результаты представлены на рис. 3. Показано, что кинетическая кривая наиболее точно линеаризуется в координатах уравнения сокращающейся сферы (рис. 3, а). Эта модель наиболее адекватно описывает кинетику рассматриваемого процесса растворения иридия в расплаве тетрафторобромата калия, поскольку именно при ее использовании получена наиболее близкая к единице величина достоверности аппроксимации.

На рис. 4 представлено сопоставление зависимостей констант скоростей реакций растворения иридия от температуры для обоих экспериментов (растворение в растворе  $BrF_3 - KBrF_4$  и в расплаве  $KBrF_4$ ). Видно, что в расплаве  $KBrF_4$  скорость растворения иридия выше, чем в растворе  $BrF_3 - KBrF_4$ .

Анализ влияния температуры показывает, что значение константы скорости растворения иридия в расплаве лежит далеко за пределами экстраполяционной температурной зависимости константы скорости процесса растворения иридия в системе  $BrF_3 - KBrF_4$ . Это указывает на изменение механизма растворения металлического иридия с переходом от раствора к расплаву тетрафторобромата калия.

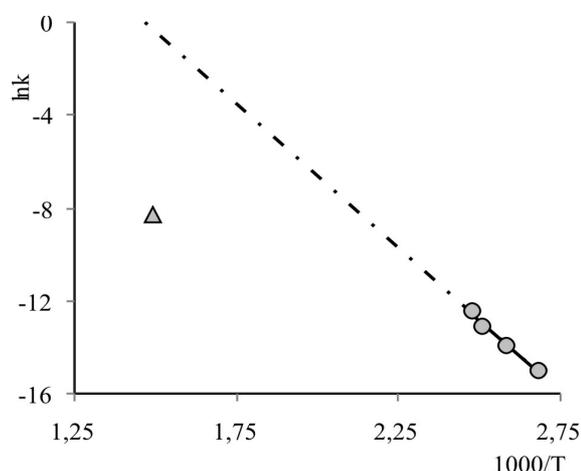


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости растворения иридия в  $KBrF_4 - BrF_3$  (точки). Для сравнения приведены данные для расплава  $KBrF_4$  (треугольник)

### Выводы

Определены кинетические закономерности процесса растворения иридия в растворе тетрафторобромата калия в трифториде брома в температурном интервале 373...403 К. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция – энергия активации реакции составляет 107 кДж/моль. Растворение иридия в расплаве  $KBrF_4$  при 673 К происходит со значительно меньшей скоростью, чем экстраполяционно предполагаемая скорость. Это различие указывает на изменение механизма реакции при переходе от раствора к расплаву.

Полученные результаты дают возможность экспрессного перевода иридия в растворимое состояние. Настоящая работа является основой для разработки технологии применения тетрафторобромата калия в аналитических целях определения иридия, а также для решения задач переработки лома иридийсодержащих отходов химических производств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2 / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. – М.: Академия, 2007. – 400 с.
2. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 2. – С. 118–142.
3. Mitkin V.N. Fluorination of Iridium Metal and its Application Possibilities in the Synthesis, Analysis and Recovery Technology for Secondary Raw Materials // Iridium: Proc. of Intern. Symp. TMS-2000. – Nashville: Tennessee, 2000. – P. 377–390.
4. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. и др. Химия галоидных соединений фтора. – М.: Наука, 1968. – 348 с.
5. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 399 с.

Поступила 08.09.2009 г.

УДК 66.011.001.57:66.0(075.8)

## АНАЛИЗ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ КОЛОННЫ

С.И. Кривоустов, В.П. Пищулин

Северская государственная технологическая академия

E-mail: pischulin@ssti.ru

*Исследованы причины отклонений работы экстракционного оборудования от регламентных норм, проанализированы дефекты в процессе эксплуатации исследуемого оборудования. Определены характеристики часто повторяющихся дефектов при работе комбинированной экстракционной колонны оригинальной конструкции. Классифицированы отклонения, определены коэффициенты конкордации, установлены основные факторы, влияющие на процесс экстракции. Создан алгоритм диагностики работы оборудования. Рассчитан уровень дефектности оборудования за исследуемый период времени. Предложена методика статистической обработки данных способом анкетирования по выборке факторов, влияющих на процесс экстракции. Разработан метод диагностики работы экстракторов.*

**Ключевые слова:**

*Оборудование, химико-технологический процесс, экстракция, экстрактор, метод статистической обработки, конкордация, сбой, отказ, отклонение, дефект.*

**Key words:**

*Equipment, chemical engineering process, extraction, extractor, technique of statistical processing, concordance, failure, fault, deflection, defect.*

В настоящее время методика диагностики технологии и работы оборудования на основе математической статистики с применением ПЭВМ широко применяется в зарубежной и реже в отечественной технологической практике. Применение статистических методов позволяет оперативно и своевременно выявить причину, внести корректировку, устранить намечающиеся отклонения, разработать предупреждающие мероприятия, исключаящие повторение выявленной ситуации. Надежность химико-технологического оборудования в большинстве производств обеспечивает стабильность технологического процесса и всего химико-технологического производства [1].

Цель работы состояла в разработке метода диагностики работы оборудования химико-технологического процесса с применением метода математической статистики. Постановка задачи заключалась в следующем: сбор информации по работе оборудования; формирование базы данных с дальнейшей обработкой; выявление дефектов и факторов, влияющих на течение технологического процесса.

В данной работе исследуемым объектом являлся пульсационный колонный экстрактор, входя-

щий в состав каскада экстракционных колонн. В качестве источников информации использовались рабочие материалы, начиная с проектов, конструкторской документации, документов, графиков планово-предупредительных ремонтов, заканчивая документами по отслеживанию параметров и рабочего состояния оборудования на данный момент.

В результате исследования, сбора и обработки материалов выявлено, что основными характеристиками надежности и устойчивой работы оборудования технологического процесса экстракции, как и любого другого химико-технологического процесса, является безотказная работа элементов этого оборудования, приборного оснащения, выполнение требований технологических регламентов (человеческий фактор), бесперебойное обеспечение оборудования энергией.

Впервые на основе теоретических и экспериментальных данных в области применения расчетов теоретико-вероятностного представления, выявлены основные факторы, влияющие на устойчивость и работоспособность пульсационных колонных экстракторов. Разработан и предложен алгоритм, метод диагностики химического оборудования.