

Рис. 1. Схема переработки цирконового концентрата

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА KBrF_4 ФТОРИРОВАНИЕМ БРОМИДА КАЛИЯ

В.И. Соболев, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов, С.И. Ивлев, И.И. Жерин

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

Ленина, 30

E-mail: vsobolev@tpu.ru

Одной из проблем определения благородных металлов в твердых природных и технологических материалах является пробоподготовка, эффективность которой определяется полнотой и скоростью перевода золота и платиновых металлов в раствор, расплав или иное гомогенизированное состояние. При этом основным, и самым трудоемким этапом является разложение пустой породы с одновременным окислением благородных металлов. Для решения этой задачи в последнее время обращается внимание на окислительное фторирование.

В качестве фторирующего агента наиболее широкое применение получил чистый фтор, однако не во всех случаях возможно его практическое применение. Для проведения окислительного фторирования (не только получение фтористых соединений элементов, но и их окисление в процессе фторирования) применяют либо фториды металлов в высшей степени окисления, либо фториды благородных газов, или галоидные соединения фтора [1,2].

Галогенфториды не уступают по своим окислительным свойствам фтору, а в некоторых случаях и превосходят его. При этом процессы можно осуществлять при умеренных температурах и пониженных давлениях. Среди галоидных соединений широко известны ClF, ClF₃, BrF₃, BrF₅, IF₅ и IF₇. Из этого ряда галогенфторидов особо выделяются BrF₃ и IF₅. Поскольку в среде пентафторида йода большинство металлов образуют оксифториды, а в трифториде брома в основном образуются фториды высшей степени окисления, то для фторирования благородных металлов более удобным будет использование BrF₃[3,4].

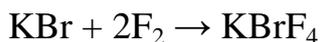
Благодаря своей высокой окислительной способности трифторид брома способен количественно окислять всю сумму благородных металлов. При этом можно выделить две группы по относительной кинетической склонности к окислению трифторидом брома.

- Быстрорастворяющиеся металлы – Ag, Au, Ru, Ir, Os.
- Медленно растворяющиеся металлы – Pt, Pd, Rh.

Несмотря на это, широкое применение трифторида брома пока затруднено по причине высокой химической и коррозионной активности этого реагента и сложности обеспечения техники безопасности при обращении с BrF₃ [2].

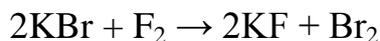
В качестве альтернативы, для аналитических целей, предложено использование комплексного соединения трифторида брома с фторидом калия – тетрафторобромата калия KBrF₄, который при комнатной температуре является порошком и обладает намного меньшей химической и коррозионной активностью, и поэтому он более удобен для работы и хранения, и намного безопаснее в обращении, чем жидкий трифторид брома.

Основная реакция синтеза тетрафторобромата калия выглядит следующим образом:

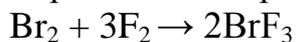


Эта реакция является суммарной реакцией трех следующих стадий:

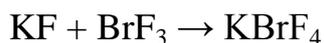
Фторирование бромида калия:



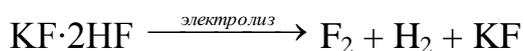
Фторирование брома с образованием трифторида брома [4]:



Образование комплекса тетрафторобромата калия:



Необходимый для реакции фтор получают разложением бифторида калия электролитическим способом:



Разработка экспериментальной установки, а именно, горизонтального аппарата шнекового типа, основывалась на ряде предварительных экспериментов, которые проводились в различных лабораторных аппаратах при различных условиях синтеза. Температурный интервал для исследования кинетики был выбран на основании данных дериватографического анализа.

В конечном итоге была создана экспериментальная установка следующей конструкции, представленной на рисунке 2.

Подача бромида калия в реактор осуществлялась через загрузочный бункер 1 с помощью шнекового питателя 4, подача фтора осуществлялась через патрубок 3. Полученный тетрафторобромат калия попадал в контейнер 5. Эксперименты проводились в диапазоне температур от 80 до 110 °С.

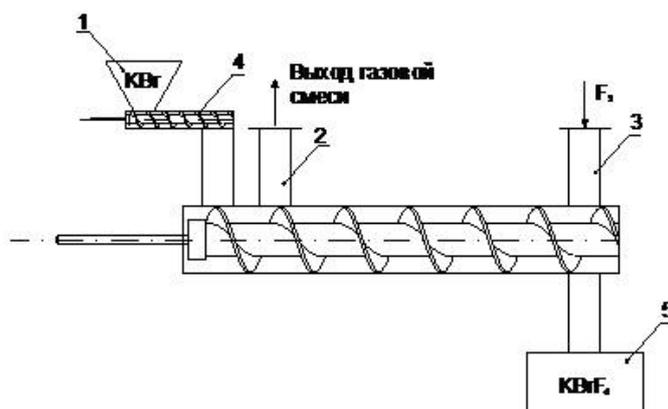


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

1 – загрузочный бункер, 2 – патрубок для выхода газовой смеси, 3 – патрубок для подачи фтора, 4 – шнековый питатель, 5 – контейнер для сбора тетрафторобромата калия.

В результате серии экспериментов было установлено, что в данном аппарате возможно с высоким выходом синтезировать тетрафторобромат калия. Наиболее оптимальными параметрами синтеза тетрафторобромата калия в данном аппарате являются: температура синтеза $t = 80$ °С, расход фтора $G(\text{F}_2) = 42,25$ г/ч, расход бромида калия $G(\text{KBr}) = 12$ г/ч.

На рисунке 3 показана зависимость степени реагирования от продолжительности процесса при различных температурах

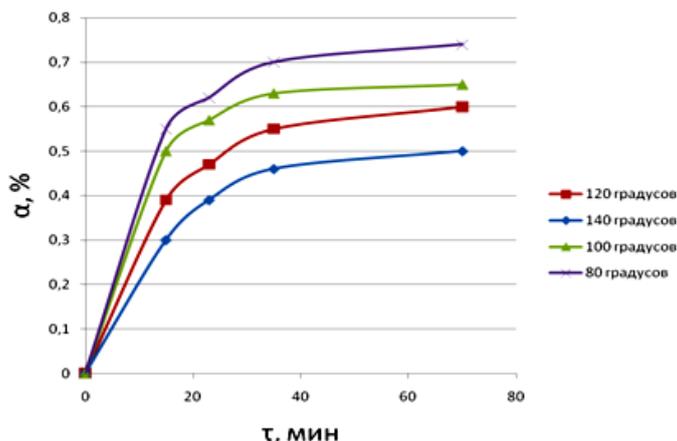


Рис. 3. Зависимость степени реагирования от продолжительности процесса при различных температурах.

В результате проведенных исследований авторами было сделано следующее:

1. Проведены эксперименты по синтезу тетрафторобромата калия в различных типах экспериментальных установок, в ходе которых было установлено, что наиболее подходящим реактором для синтеза тетрафторобромата калия является шнековый реактор.

2. Разработана и сконструирована пилотная установка в виде горизонтального аппарата шнекового типа.

3. Проведены эксперименты по синтезу тетрафторобромата калия в горизонтальном аппарате шнекового типа, в результате которых были установлены оптимальные параметры синтеза.

Список литературы

1. Ivlev S., Sobolev V., Markus H. et al. Synthesis and Characterization of Barium Tetrafluoridobromate(III) $Ba(BrF_4)_2$ // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – № 36. – P. 6261–6267.
2. Соболев В. И. , Оствальд Р. В. , Ивлев С. И. , Шагалов В. В. , Жерин И. И. Синтез бария фторобромата (III) с применением жидкого трифторида брома и исследование его основных физико-химических свойств // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 11. – С. 24 – 27.
3. Ivlev S.I. , Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate $CsBr_2F_7$ and the Monobromate $CsBrF_4$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2013. – Vol. 639. – Issue 15. – P. 2846-2850/
4. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Квантово-химическое обоснование формы аниона BrF_4^- в составе тетрафторобромата калия // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 610–614/