

На правах рукописи

ШАГАЛОВ Владимир Владимирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА
ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор

Жерин Иван Игнатьевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук,
профессор

Колпакова Нина Александровна

Кандидат технических наук

Галицкий Александр Анатольевич

Ведущая организация:

ОАО «Сибирский химический
комбинат»

Защита состоится 20 декабря 2010 года в 16⁰⁰ часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДС 212.025.03 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2, (корп. 10).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан ____ ноября 2010 г.

И.О. Ученого секретаря совета по
защите докторских и кандидатских
диссертаций ДС 212.025.03, доктор
технических наук, профессор

_____ Т.И. Гузеева

Актуальность темы. Фториды галогенов по химической активности и окислительной способности не уступают фтору, а в некоторых случаях и превосходят его: подобно фтору они образуют фториды элементов в высших степенях окисления. Поэтому одной из перспективных областей применения фторидных процессов, в том числе и с участием фторидов галогенов, является переработка облученного (отработавшего) ядерного топлива (ОЯТ). Другим важным направлением использования фторидов галогенов в ядерной энергетике является удаление твердых уран-содержащих отложений из газовых центрифуг для разделения изотопов урана смесью BrF_3 и IF_7 в динамическом режиме, т.е. без остановки и демонтажа центрифуг.

Важнейшей особенностью фторидов галогенов является то, что при нормальных условиях они находятся в конденсированном состоянии и являются ионизирующими растворителями и комплексообразователями. Поэтому их применение позволяет получать не только простые фториды элементов, но и комплексные соединения с донорами и акцепторами фтора, а использование их в жидком состоянии позволяет в полной мере реализовать сочетание их свойств как фторирующих реагентов, комплексообразователей и растворителей. С этой точки зрения они весьма перспективны в аналитической практике и в технологии благородных металлов (БМ). При определении благородных металлов в геологических пробах важнейшей проблемой является получение достоверных аналитических данных вследствие ультрамалых содержаний металлов в сочетании с неравномерностью их распределения в весьма трудноразлагаемых минеральных матрицах. Поэтому определяющим этапом анализа оказывается именно процесс пробоподготовки, гарантирующий представительное гомогенное распределение благородных металлов в анализируемой пробе, минимальное число химических стадий, полноту и высокую скорость окисления благородных металлов. Благородные металлы характеризуются весьма высокой химической инертностью и для их вскрытия необходимо применять сильные окислители. Наиболее перспективным для этих целей представляется применение KBrF_4 , поскольку при взаимодействии его с целевыми элементами и с большинством

элементов, входящих в состав рудной основы, образуются растворимые комплексные соединения. KBrF_4 является уникальным высокотемпературным фторирующим реагентом, он имеет относительно высокую температуру плавления (330°C) и при этом – невысокое давление диссоциации над расплавом (90 мм рт. ст. при 356°C). Такое сочетание физико-химических свойств позволяет проводить процессы фторирования в жидкой фазе при высоких температурах и делает его удобным в обращении и безопасным при хранении и транспортировке. Однако широкое применение KBrF_4 сдерживается отсутствием надежных и безопасных методов его синтеза.

Настоящая работа выполнялась в рамках государственных контрактов 6465р/№8846 (2009 г.) и №10274 (2010 г.) и договора о творческом сотрудничестве протокол №1 (2006 г.) между Институтом неорганической химии СО РАН и Томским политехническим университетом.

Целью работы является исследование процессов синтеза KBrF_4 и разработка способов его получения, изучение его физико-химических свойств, а также изучение процессов растворения некоторых благородных металлов и вскрытия материалов на их основе с применением KBrF_4 .

Основные задачи исследований:

1. Провести анализ литературных данных о физико-химических свойствах KBrF_4 , методах его синтеза и областях применения и определить основные направления исследований.
2. Изучить возможные методы синтеза KBrF_4 с целью определения наиболее приемлемого способа, обеспечивающего количественный выход, необходимые физико-механические свойства и безопасность его получения.
3. Провести термодинамический анализ и изучить кинетические закономерности процессов синтеза KBrF_4 .
4. Определить перспективный тип аппарата для синтеза ТФБК для промышленной реализации.
5. Исследовать процессы возможного практического применения KBrF_4 в аналитической практике и технологии благородных металлов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- проведено изучение и физико-химический анализ системы $\text{BrF}_3 - \text{KF}$; изучены термодинамические свойства KBrF_4 (энтальпия образования, термическая устойчивость в инертной атмосфере и в среде фтора);
- проведены термодинамические расчеты и исследована кинетика процесса взаимодействия жидкого BrF_3 с порошком фторида калия;
- выполнен расчет термодинамики и проведены кинетические исследования процесса синтеза KBrF_4 взаимодействием элементарного фтора с KBr ;
- определены физико-механические свойства KBrF_4 (истинная и насыпная плотности, гранулометрические составы), синтезированного различными способами;
- проведено экспериментальное обоснование прямоточного аппарата шнекового типа для синтеза KBrF_4 из бромида калия;
- исследованы кинетические закономерности взаимодействия некоторых благородных металлов с тетрафтороброматом калия.

Практическая значимость. Результаты исследований методов синтеза KBrF_4 и его физико-химических свойств являются теоретической основой для организации эффективного и безопасного промышленного способа синтеза KBrF_4 , минуя стадию получения, хранения и применения жидкого трифторида брома.

Усовершенствован жидкофазный способ получения KBrF_4 высокой квалификации, пригодного для использования в аналитических целях при вскрытии материалов, содержащих благородные металлы.

При выполнении работы в лабораторных условиях получены килограммовые количества KBrF_4 , который был использован в Институте неорганической химии СО РАН для вскрытия геохимических проб и их последующего анализа на содержание благородных металлов в стандартных образцах ХО-1, Ж-3, SARM-7 и SARM-65.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Диаграмма состояния системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$.

2. Хемосорбционный характер и топохимический механизм образования тетрафторобромата калия.
3. Способ синтеза KBrF_4 из KF и жидкого BrF_3 (жидкофазный способ).
4. Способ синтеза KBrF_4 из KBr и элементарного фтора (газофазный способ).

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований, выбора теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, личном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: III Междунар. научно-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск, 2005; Междунар. сб. сем. по совр. неорганич. фторидам. ISIF 2006. – Томск, 2006; IV Междунар. научно-практич. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики». – Томск, 2007; Междунар. сб. сем. по совр. неорганич. фторидам. ISIF 2008. – Владивосток, 2008; 19th International Symposium on Fluorine Chemistry. – Jackson Hole, Wyoming, USA, 2009; X Юбилейной научно-практич. конф. студентов и аспирантов «Химия и химич. технология в XXI веке». – Томск, 2009; 15-ой Всеросс. научн. конф. студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-15. – Кемерово, 2009; Proceedings of the Junior Scientist Conference 2010. – Vienna, Austria. April 2010, 16th European Symposium on Fluorine Chemistry - Ljubljana, Slovenia, 2010.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, 5 докладах, 40 тезисах докладов. Работа отмечена дипломом на конкурсе научных работ «Знания молодых ядерщиков – атомным станциям» 2009 г. и почетными грамотами победителя программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (УМНИК) и за научное исследование в области химии № ГKK 09-144 (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы 97 источников. Материал работы изложен на 156 страницах, включая 41 рисунок и 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы и объекта исследований, показана ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, а также научные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведен литературный обзор работ по выбору и обоснованию эффективного фторокислителя для растворения благородных металлов. Для этого была сформулирована совокупность требований, которым должны отвечать фторокислители для применения их в технологии благородных металлов: они должны находиться в жидком агрегатном состоянии для увеличения концентрационного фактора; обладать низким парциальным давлением в рабочем температурном диапазоне; обеспечивать необходимую полноту вскрытия благородных металлов; обеспечивать образование легко растворимых форм благородных металлов для гомогенизации пробы; образовывать нелетучие соединения благородных металлов для предотвращения потерь; обладать высокой окислительной способностью для окисления всей суммы благородных металлов; обеспечивать приемлемую скорость растворения благородных металлов для экспрессной гомогенизации и получения представительной пробы; обладать химической инертностью при нормальных условиях для безопасного обращения, хранения и транспортировки.

Наиболее полно представленным требованиям отвечает BrF_3 , который в отличие от других фторокислителей обладает не только высокой температурой кипения и высокой склонностью к комплексообразованию, но и может быть использован в открытых системах как в чистом виде до температуры кипения $125,75\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время обращение с жидким трифторидом брома сопряжено с повышенной опасностью, поэтому были рассмотрены его комплексные соединения с фторидами щелочных и щелочноземельных элементов, из которых наи-

более перспективным представляется использование тетрафтороброматных комплексов с щелочными металлами. Из них можно выделить весьма устойчивое комплексное соединение с калием KBrF_4 (ТФБК), которое можно использовать в температурном диапазоне от 330 до 500 °С при низком давлении диссоциации. Тетрафторобромат калия наиболее полно отвечает всем приведенным выше критериям, предъявляемым к фторокислителям, особенно по хранению, транспортировке и безопасности обращения.

Для целей синтеза трифторида брома и KBrF_4 рассмотрены свойства исходных (фтора, брома, KBr и KF) и сопутствующих (Br_2 , BrF , BrF_5 , HF) веществ, а также фазовые и химические равновесия в системах на их основе

В выводах к главе 1 сформулированы цель и задачи диссертационной работы, обоснованы направления исследований.

В главе 2 приведены результаты исследований синтеза KBrF_4 с использованием фторида калия и жидкого BrF_3 (жидкофазный способ): приведено описание способа; рассмотрены термодинамика и кинетика процесса, физико-химические и физико-механические свойства KBrF_4 ; диаграмма состояния системы $\text{BrF}_3 - \text{KF}$. Блок-схема синтеза KBrF_4 приведена на рисунке 1.

Синтез KBrF_4 проводится смешением стехиометрических количеств KF и BrF_3 (с избытком до 3-5%) в присутствии инертного фреона-113 ($\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$) с температурой кипения 47,5 °С для предотвращения вскипания трифторида брома и сплавления продукта; по окончании процесса его отгоняли. Этот хладон не смешивается с BrF_3 , не растворяет KF и KBrF_4 и является термостатирующим теплоносителем, охлаждая реакционную систему за счет теплоты своего испарения. Получаемый KBrF_4 находится в порошкообразном сыпучем состоянии и не слеживается; истинная плотность KBrF_4 составила $3,0 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$, насыпная – $0,75 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$; Значение величины удельной поверхности составило $0,312 \pm 0,05 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу воздухопроницаемости и $0,319 \pm 0,02 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу БЭТ.

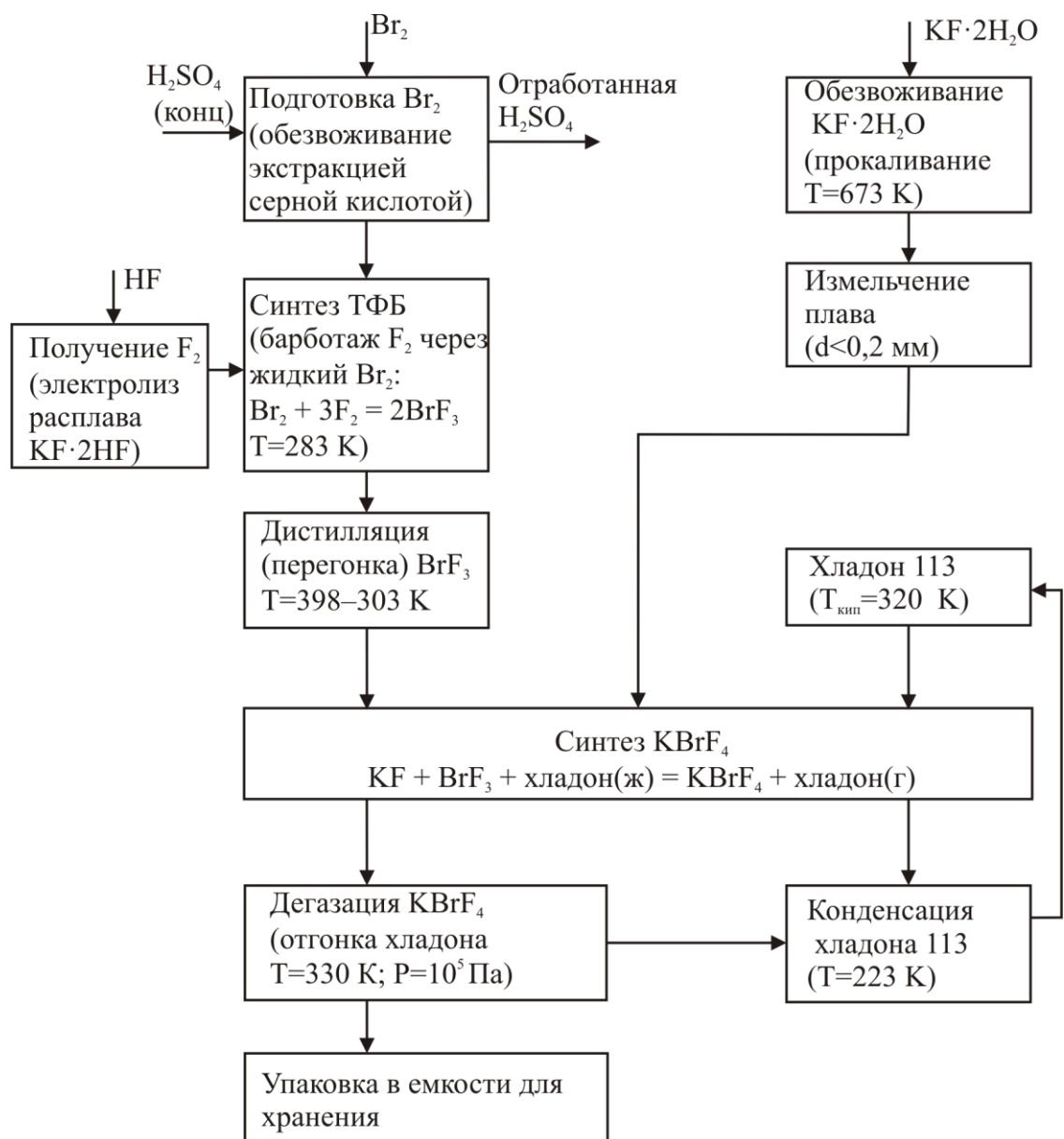


Рис. 1. Блок-схема синтеза тетрафторобромата калия

Для проведения термодинамических расчетов процессов с участием KBrF_4 калориметрическим методом был экспериментально определен тепловой эффект реакции $\text{KF}_{\text{тв}} + \text{BrF}_{3\text{ ж}} = \text{KBrF}_{4\text{ тв}}$, величина которого составила $-98,3$ кДж/моль и указывает на химическую природу взаимодействия. Энтальпия образования KBrF_4 составила $-967,5$ кДж/моль. Результаты расчета равновесия реакций с участием KBrF_4 приведены на рис.2. Видно, что образование KBrF_4 весьма вероятно, при этом BrF_3 вытесняет HF (неизбежный спутник во фторидах) из бифторида калия. Вследствие экспериментальных затруднений определения степени превращения, обусловленных сложностью пробоотбора при высокой скорости процесса (< 1 мин.), определение кажущейся энергии активации

проводилось косвенным методом по времени полупревращения $E_a = R[T_1T_2/(T_1 - T_2)]\ln(t_1/t_2)$ (рис. 3). Её значение равно 27,0 кДж/моль, что указывает на

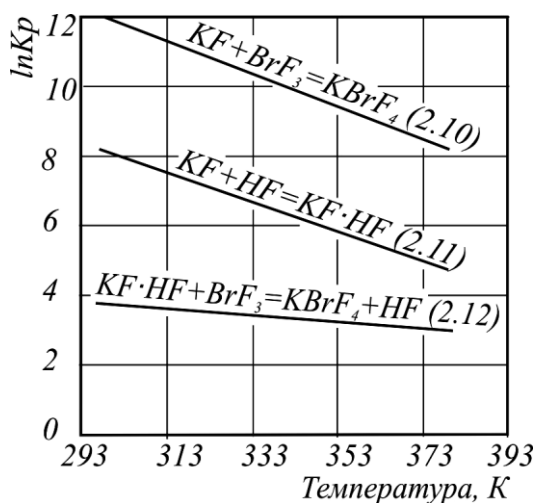


Рис. 2. Зависимость логарифма константы равновесия от температуры

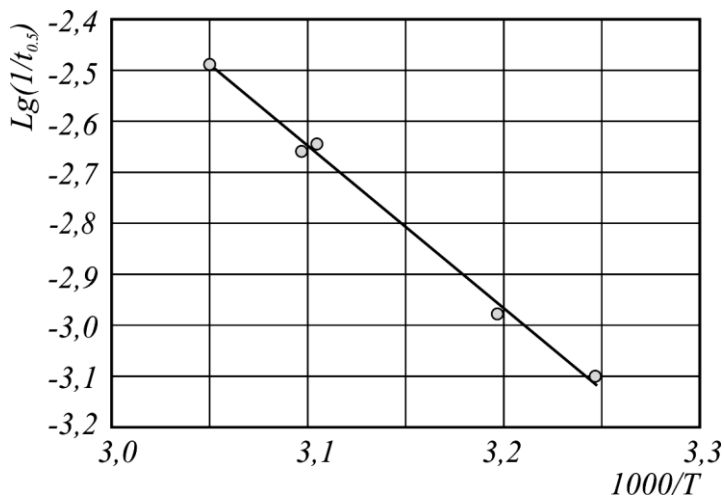


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма обратного времени полупревращения

протекание процесса в переходной области реагирования.

На дериватограмме $KBrF_4$, полученного жидкофазным способом (рис 4),

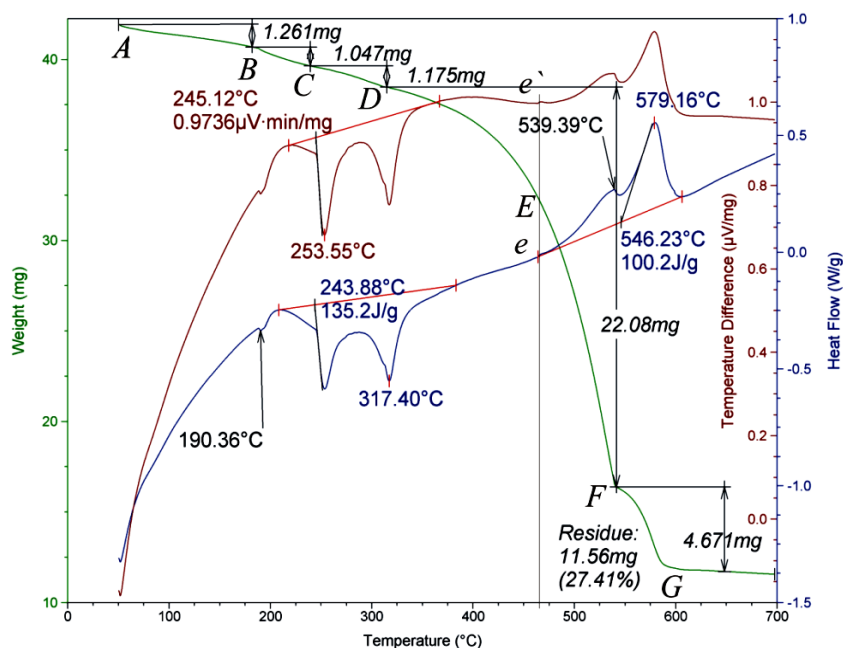


Рис. 4. Дериватограмма разложения $KBrF_4$ в атмосфере азота.

четко выражены три эндотермических эффекта (при 190 °С – полиморфное превращение бифторида калия $KF \cdot HF$; при 253,55 °С – полиморфное превращение $KBrF_4$; пик при температуре 317,4 °С соответствует плавлению $KBrF_4$, начало плавления ~284 °С) и два экзотермических (при 539,39 °С и 579,16 °С), которые обусловлены специфичным взаимодействием материала тиглей из графита с

KBrF_4 с образованием соединений внедрения (интеркалированных соединений фторированного графита с общей формулой $\text{C}_x\text{F}_y\text{VBrF}_3$) и их разложения.

KBrF_4 является частным случаем системы $\text{BrF}_3\text{--KF}$ и отвечает эквимольному соотношению этих компонентов; диаграмма состояния этой системы представлена на рис 5. Информация об этой системе представляет не только теоретический, но и практический интерес, в том числе и с точки зрения

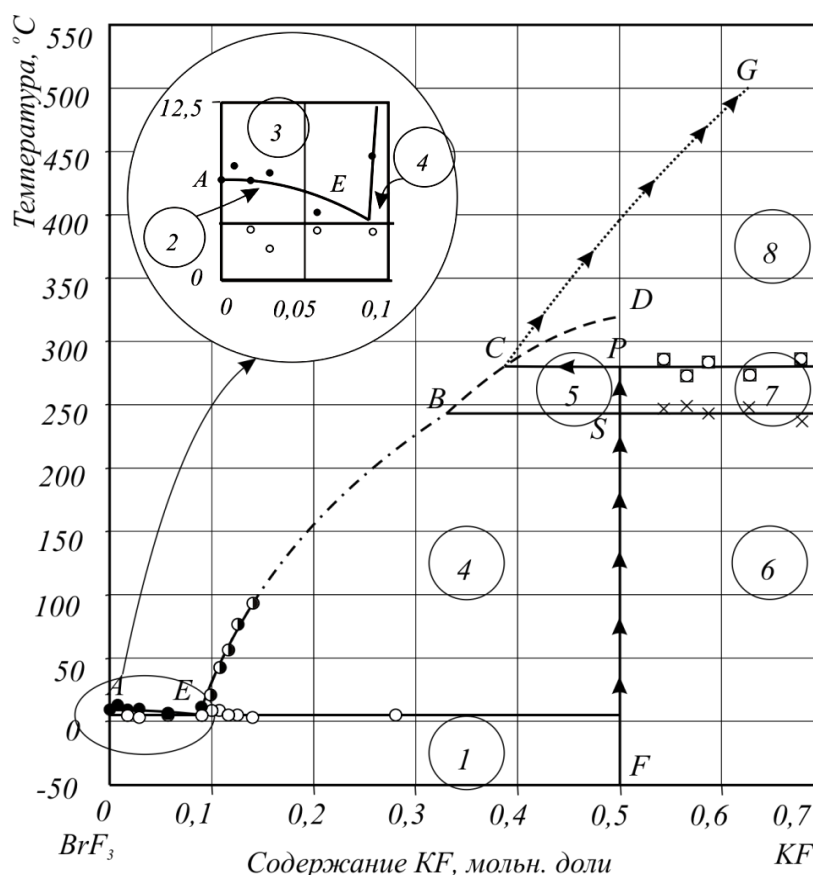


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы KF--BrF_3

- – температура эвтектики $\text{BrF}_3\text{--KBrF}_4$; ● – ликвидус BrF_3 ; ● – ликвидус $\text{KBrF}_4(\text{I})$;
 × – фазовый переход $\text{KBrF}_4(\text{I})\text{--KBrF}_4(\text{II})$; □ – температура перитектики;
 — — — — — экспериментальные значения; - - - - - экстраполяционные значения;
 – рассчитанные по TG-кривой значения.
- 1 – тв. BrF_3 + тв. KBrF_4 ; 2 – тв. BrF_3 + раствор ($\text{BrF}_3\text{--KBrF}_4$);
 3 – раствор $\text{BrF}_3\text{--KF}$; 4 – тв. $\text{KBrF}_4(\text{I})$ + расплав ($\text{BrF}_3\text{--KBrF}_4$);
 5 – тв. $\text{KBrF}_4(\text{II})$ + расплав ($\text{BrF}_3\text{--KBrF}_4$); 6 – тв. $\text{KBrF}_4(\text{I})$ + тв. KF ;
 7 – тв. $\text{KBrF}_4(\text{II})$ + тв. KF ; 8 – тв. KF + расплав ($\text{BrF}_3\text{--KF}$)

техники обращения со смесями различного состава. Для изучения части диаграммы в области его кристаллизации BrF_3 (линия AE) использовался визуально-политермический анализ, а для определения растворимости KBrF_4 в BrF_3 в области умеренных температур (до 70 °C) был использован метод растворимости. Эвтектика содержит $0,085 \pm 0,02$ мол. долей KF и плавится при $6,5 \pm 0,3$ °C.

Инконгруэнтный характер плавления KBrF_4 позволяет использовать результаты термогравиметрического его изучения для построения фрагмента диаграммы состояния в той области составов, в которой происходят превращения KBrF_4 , т.е. правее линии FSPCG. Это возможно потому, что вследствие инконгруэнтного характера плавления KBrF_4 при температурах выше 284°C происходит его разложение на индивидуальные компоненты: KF и BrF_3 . Для BrF_3 эти условия близки к критическим и он покидает пределы открытой системы. В результате этого по мере увеличения температуры происходит изменение состава системы по линии CG. Расчет этих составов не представляет затруднений, поскольку TG-кривая (рис. 4) представлена не только в графической интерпретации, но и в численном варианте. Расчет линии ликвидуса проводился в интервале температур от 284°C (плавление ТФБК) до 460°C , выше которой начинают проявляться упомянутые побочные экзотермические процессы. При температурах от 460°C до температуры плавления KF (858°C) в области составов, близких к KF вполне возможно образование других (низших) фтороброматов калия типа $\text{BrF}_3 \cdot 2\text{KF}$ и/или $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{KF}$; к этому предрасполагает существование однозначно установленной формы фтороброматов натрия $\text{BrF}_3 \cdot 2\text{NaF}$ и $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{NaF}$.

Глава 3 посвящена исследованию процессов синтеза KBrF_4 из KBr и элементарного фтора, т.е. разработке способа синтеза без участия жидкого BrF_3 .

При взаимодействии KBr со фтором в реакционной системе помимо исходных веществ (KBr и F_2) возможно образование BrF , Br_2 , BrF_3 , BrF_5 , KF , KBrF_4 и поэтому термодинамические расчеты были проведены с учетом возможных 19 реакций с их участием в интервале температур $273 \div 1000\text{ K}$. В итоге протекания всех рассмотренных последовательно-параллельных реакций происходит необратимое накопление финального продукта – твердого KBrF_4 . Показано, что синтезу KBrF_4 препятствуют два процесса: его термическая диссоциация и дальнейшее взаимодействие со фтором. Для первой реакции $\text{KF}_{(\text{T})} + \text{BrF}_{3(\text{r})} = \text{KBrF}_{4(\text{T})}$ константа равновесия уменьшается с ростом температуры и $K_p = 1$ при 402°C ; это значение в определенной мере относится к гипотетическому состоянию KBrF_4 , т.к. выше перитектической температуры (284°C) он плавится

с разложением. Для другой реакции $\text{KBrF}_{4(\text{тв})} + \text{F}_{2(\text{г})} = \text{KF}_{(\text{тв})} + \text{BrF}_{5(\text{г})} \uparrow$ хотя и наблюдаются самые низкие значения K_p ($\ln K_p$ изменяется от 17,25 при 273 К до 8,01 при 1000 К), но они достаточно велики. Поэтому синтез KBrF_4 из KBr и элементарного фтора нужно проводить при минимальном избытке фтора, при этом повышение температуры процесса снижает выход KBrF_4 .

Для определения температурного диапазона кинетических исследований была изучена термическая устойчивость KBrF_4 в атмосфере фтора (рис. 6).

Видно, что медленное разрушение KBrF_4 в атмосфере фтора начинается при температуре $\sim 70^\circ\text{C}$, а выше 160°C происходит интенсивное разложение, замедляющееся в конце участка ВС вследствие диффузионного торможения непрерывно образующимся KF . Поэтому изучение кинетики взаимодейст-

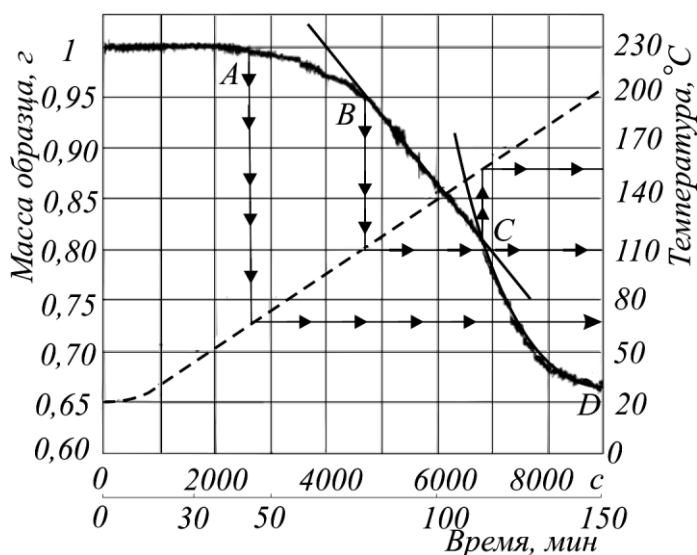


Рис. 6. Изменение массы образца KBrF_4 в атмосфере фтора при изменении температуры
 — — — — — изменение массы KBrF_4 ; - - - - - изменение температуры в зоне реакции.

вия KBr со фтором необходимо проводить до 160°C ; при более высоких температурах будет происходить образование BrF_3 , BrF_5 и KF , но не KBrF_4 . Для определения температуры начала взаимодействия KBr со фтором были проведены термогравиметрические исследования в неизотермических условиях при постоянном повышении температуры, которые показали, что взаимодействие начинается при температуре $\sim 70^\circ\text{C}$. По этим причинам для изучения кинетики этого процесса были выбраны температуры $70; 80; 100; 120; 140^\circ\text{C}$. Типичные кривые изменения массы навески представлены на рис. 7. После напуска фтора (точка А) происходит резкое уменьшение массы навески до $\sim 60\%$ от исходной,

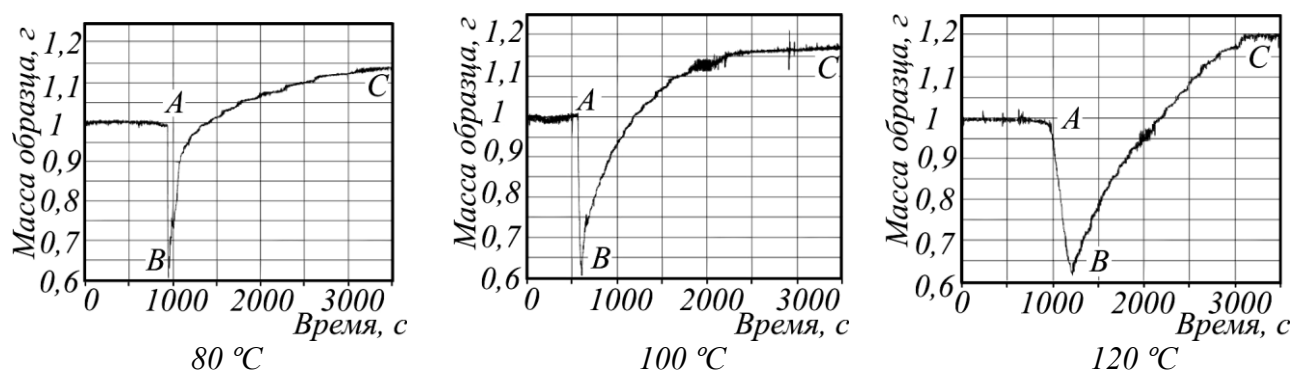


Рис. 7. Изменение массы образца KBr при взаимодействии со фтором во времени при различных температурах

что указывает на преимущественное превращение KBr в KF и выделение в газовую фазу Br_2 и BrF . Далее преобладающим становится процесс образования нового твердого продукта – KBrF_4 – и начинается резкое увеличение массы образца, которое в дальнейшем замедляется и постепенно выходит на «плато». В системе параллельно-последовательно протекают гомогенные газофазные быстрые реакции в системе ($\text{F}_2 - \text{Br}_2 - \text{BrF}_3 - \text{BrF}_5$) и гетерогенные ($\text{KBr} \rightarrow \text{KF}$; $\text{KBr} \rightarrow \text{KBrF}_4$; $\text{KF} \rightarrow \text{KBrF}_4$), при этом последние протекают со значительно меньшими скоростями. В работе показано, что они относятся к топохимическим, поскольку протекают в твердой фазе на границе раздела твердого исходного вещества – твердого продукта реакции и лимитирующей является стадия $\text{KF}_{(\text{т})} + \text{BrF}_{3(\text{г})} = \text{KBrF}_{4(\text{т})}$. Обработка результатов экспериментов с применением уравнений формальной кинетики топохимических реакций (рис. 8) показала,

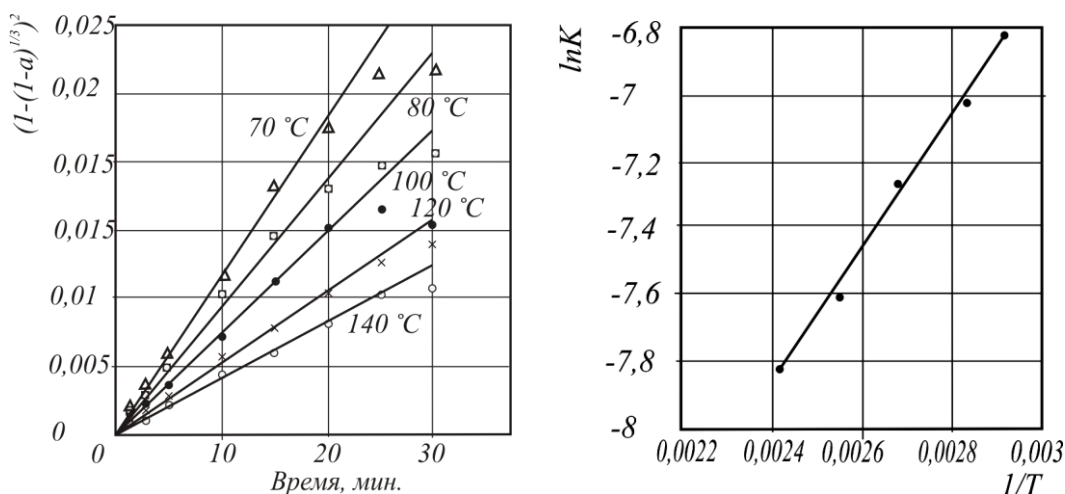


Рис. 8. Кинетическая обработка экспериментальных данных о взаимодействии KBr со фтором в неподвижном слое по уравнениям Яндера и Аррениуса

что экспериментальные данные наиболее хорошо аппроксимируются прямой

линией на начальных участках взаимодействия в координатах уравнения Янде-ра. Значение величины энергии активации (17 кДж/моль) указывает, что в неподвижном слое процесс протекает во внешнедиффузионной области. Взаимное расположение изотерм относительно друг друга показывает, что повышение температуры приводит к уменьшению скорости и полноты протекания процесса. Такая закономерность вполне очевидна, поскольку при повышении температуры происходит значительное уменьшение константы равновесия реакции $\text{KF}_{(т)} + \text{BrF}_{3(г)} \rightleftharpoons \text{KBrF}_{4(т)}$ и ускорение реакции $\text{KBrF}_{4(тв)} + \text{F}_{2(г)} = \text{KF}_{(тв)} + \text{BrF}_{5(г)}$. Таким образом, термодинамический анализ и кинетические закономерности процесса синтеза KBrF_4 из KBr и элементарного фтора показывают принципиальную возможность его применения для практической реализации: процесс протекает при невысоких температурах (около 80 °С) с приемлемой скоростью и с количественным выходом.

С целью оценки возможной промышленной реализации способа синтеза KBrF_4 из KBr проведены поисковые исследования по изучению протекания этих процессов при различном аппаратурном оформлении (аппарата периодического действия с неподвижным слоем и аппаратов непрерывного действия: барабанная вращающаяся печь, аппарат стесненного падения и аппарат типа шнекового реактора). Главными проблемами для всех типов реакторов являются низкая теплопроводность газовой фазы и диффузионные затруднения. Установлено, что наиболее приемлемым является горизонтальный прямоточный аппарат шнекового типа, поэтому были проведены кинетические исследования процесса в шнековом реакторе дискретным методом. Результаты кинетической обработки экспериментальных данных приведены на (рис. 9). Ход изотерм степеней превращения и их взаимное расположение аналогичны таковым для процессов в неподвижном слое, но имеет место и принципиальное отличие: в шнековом реакторе достигаются значительно бóльшие степени превращения при соответствующих температурах и временах взаимодействия. Лучшая линеаризация достигается в координатах уравнения Кранка–Гинстлинга–Броунштейна;

значение энергии активации (23,5 кДж/моль) указывает на протекание процесса в переходной области реагирования, т.е. наряду с диффузионными затрудне-

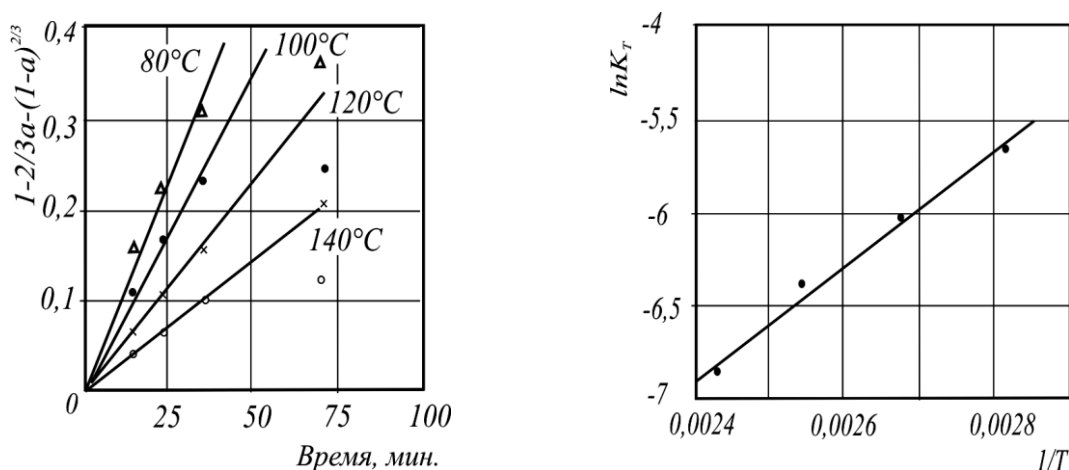


Рис. 9. Кинетическая обработка экспериментальных данных о взаимодействии KBr со фтором в шнековом реакторе слое по уравнениям Кранка-Гинстлинга-Броунштейна и Аррениуса

ниями процесс лимитируется и протеканием собственно химических реакций. Это подчеркивает различие закономерностей протекания и кинетических моделей для описания одного и того же процесса, осуществляемого в неподвижном слое и в условиях перемешивания. Это обусловлено возможностью регулировать продолжительности пребывания реакционной системы в реакторе, механическое перемешивание обеспечивает изотермичность процесса и истирание материала, что обеспечивает постоянное обновление реакционной поверхности. Были определены некоторые физико-механические свойства ТФБК, полученного газовой фазой способом (из KBr и элементарного фтора): истинная и насыпная плотности, равные 2,9 и 1,29 г/см³ соответственно; значения удельной поверхности методами воздухопроницаемости и БЭТ, равные 0,037 и 0,042 м²/г соответственно; средний размер частиц составляет около 1 мм..

Следует отметить, что при синтезе KBrF₄ из KBr и фтора не достигается 100%-ный выход вследствие его взаимодействия со фтором (с выделением в газовую фазу BrF₅) и его термической диссоциации с преобладающей ролью последнего. Присутствие фторида калия (до 5%), являющегося основанием по Льюису, не только не мешает применению KBrF₄ в технологии благородных металлов, но и благоприятствует предотвращению реакций сольволиза при их фторировании вследствие закомплексовывания образующихся фторидов благо-

родных металлов. Таким образом, наиболее благоприятными условиями синтеза KBrF_4 из KBr в шнековом реакторе являются следующие: температура процесса $t = 80^\circ\text{C}$, продолжительность – около часа, избыток фтора – до 10%.

В главе 4 рассмотрены некоторые области практического применения тетрафторобромата калия в технологии и в аналитической практике благородных металлов. На примере наиболее устойчивого к агрессивным средам платинового металла – иридия – показана возможность применения KBrF_4 для его растворения. Сначала было изучено растворение иридия в растворах KBrF_4 в BrF_3 при температурах до 130°C (до кипения BrF_3); результаты обработки данных с применением модели сокращающейся сферы представлены на рис. 10.

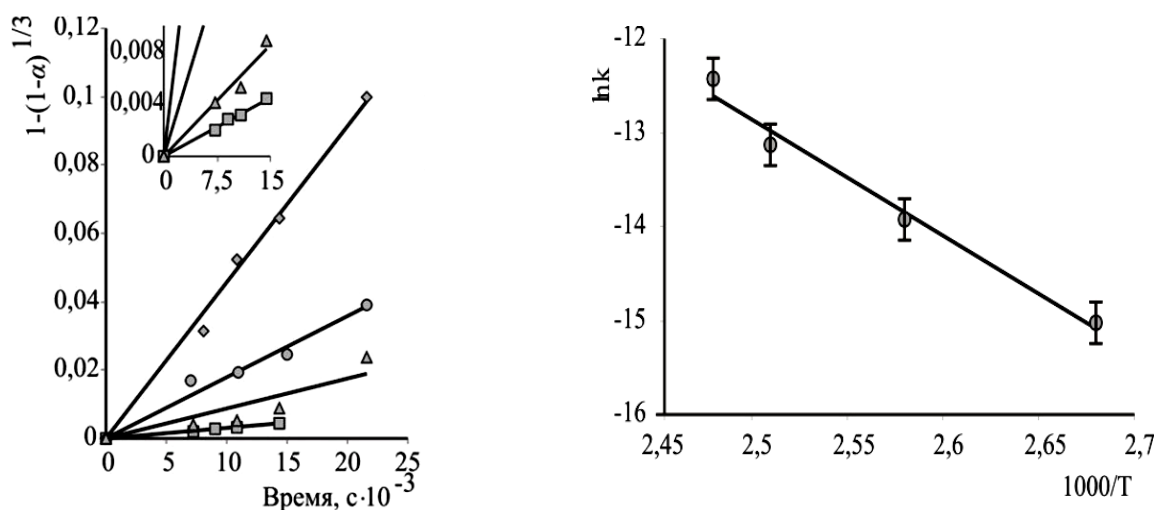


Рис. 10. Обработка экспериментальных данных по растворению иридия в растворе KBrF_4 – BrF_3 по кинетическим уравнениям сокращающейся сферы и Аррениуса

Кажущаяся энергия активации реакции равна 107 кДж/мол, т.е. процесс протекает в кинетической области реагирования (лимитируется химической реакцией), что указывает на растворимость продукта реакции в избытке BrF_3 и вследствие этого – и на отсутствие диффузионного торможения. Скорость растворения металлического иридия изменяется в очень широких пределах от 0,009 г/(дм²·час) при 293 К и 2,18 г/(дм²·час) при 403 К. Применение растворов на основе BrF_3 ограничивается его температурой кипения, поэтому дальнейшие исследования процесса растворения иридия при более высоких температурах проводили только в расплаве KBrF_4 при 400°C . Здесь также лучшая линеаризация имеет место при использовании уравнения сокращающейся сферы; в рас-

плаве KBrF_4 скорость растворения иридия значительно выше, чем в растворе $\text{BrF}_3 - \text{KBrF}_4$, и составляет $100 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{ч}$ для 673 К , что почти в 50 раз выше лучшего результата для растворения иридия в растворе $\text{KBrF}_4 - \text{BrF}_3$.

Также изучена возможность применения KBrF_4 для разделения систем на основе благородных с тугоплавкими металлами. За счет образования летучих фторидов из различных сплавов и/или смесей с помощью KBrF_4 возможно удалять W , Mo , U , Ti и ряд других элементов. На примере палладий-вольфрамового сплава ПдВ-20 показана возможность его вскрытия и одновременного разделения вольфрама и палладия с коэффициентом очистки палладия, равным 1000.

В заключение были проведены исследования по применению KBrF_4 в аналитических целях для определения содержания благородных металлов в геологических пробах на стандартных образцах различного происхождения. В качестве стандартов были использованы государственные стандартные образцы (ГСО) Ж-3 и ХО-1, а также зарубежные геостандарты SARM-65, SARM-7 (ЮАР), предоставленные лабораторией окислительного фторирования Института неорганической химии СО РАН. После разложения проб в расплаве KBrF_4 проводили перевод благородных металлов в хлоридные формы, экстракционное концентрирование хлорокомплексов смесью n -алкиланилина и сульфидов нефти в ксилоле в качестве экстрагента и атомно-абсорбционное определение. Общая продолжительность всех стадий пробоподготовки к инструментальному определению составляла 4-6 часов. Исследования показали возможность успешного применения окислительного фторирования с применением KBrF_4 для первичной пробоподготовки руд благородных металлов, что подтвердили результаты последующего атомно-абсорбционного анализа.

Выводы

1. KBrF_4 является наиболее перспективным жидкофазным фторокислителем в аналитической практике и в технологии благородных металлов: он полностью растворяет благородные металлы с образованием легко растворимых

форм, безопасен в обращении, при транспортировке и хранении. Отсутствие надежных методов синтеза KBrF_4 сдерживает его широкое применение.

2. Впервые экспериментально определено значение энтальпии образования KBrF_4 ($-967,5$ кДж/моль). С учетом этого значения и рассчитанных значений энтропии и теплоемкости выполнены термодинамические расчеты процесса взаимодействия KF с жидким BrF_3 ; значение кажущейся энергии активации (27 кДж/моль) указывает на протекание этого процесса в переходной области реагирования. Проведен термогравиметрический, химический и рентгенофлуоресцентный анализ KBrF_4 , полученного жидкофазным способом.

3. Методами растворимости, визуально-политермическим и термогравиметрии впервые изучена диаграмма состояния системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$, которая характеризуется инконгруэнтным плавлением KBrF_4 при 284°C . Установлено явление его полиморфного превращения при 243°C . Состав эвтектики отвечает $0,085 \pm 0,005$ мол. долей KF и температуре $6,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$.

4. Термодинамический анализ возможных реакций при взаимодействии KBr со фтором показал, что синтез KBrF_4 по этому способу необходимо проводить при минимальном избытке фтора, при этом повышение температуры снижает выход KBrF_4 вследствие его термической диссоциации и дальнейшего взаимодействия со фтором с образованием KF и BrF_5 .

5. Термогравиметрическими исследованиями реакции бромида калия со фтором установлено, что их взаимодействие начинается при 70°C , а выше 160°C происходит интенсивное разложение KBrF_4 . Изучение кинетики процесса синтеза KBrF_4 из KBr и элементного фтора в неподвижном слое показало, что скорости процессов и значения степеней превращения уменьшаются с увеличением температуры. Процесс протекает во внешнEDIFFУЗИОННОЙ области (значение энергии активации составляет 17 кДж/моль).

6. Поисковые исследования по синтезу KBrF_4 из KBr в различных типах аппаратов показали наибольшую перспективность горизонтального проточного шнекового реактора. В отличие от неподвижного слоя здесь достигаются значительно бóльшие степени превращения KBr , а процесс протекает в пере-

ходной области (значение кажущейся энергии активации составляет 23,5 кДж/моль). Наиболее благоприятными условиями синтеза KBrF_4 по этому способу являются следующие: температура процесса $t = 80^\circ\text{C}$, продолжительность – не менее часа, избыток фтора – до 10%.

7. При синтезе KBrF_4 из KBr и фтора не достигается его 100%-ный выход, продукт содержит до 5% масс. KF . Это является следствием взаимодействия KBrF_4 со фтором и его термической диссоциации с преобладающей ролью последнего. Присутствие фторида калия не только не мешает применению KBrF_4 в технологии благородных металлов, но и благоприятствует комплексообразованию образующихся фторидов благородных металлов.

8. Различными методами определены некоторые физико-механические свойства KBrF_4 , полученного жидкофазным и газофазным способами: истинная и насыпная плотности, значения величин удельной поверхности, средние размеры частиц KBrF_4 .

9. Рассмотрены некоторые области практического применения KBrF_4 в технологии благородных металлов. На примере наиболее устойчивого к агрессивным средам платинового металла – иридия – показана возможность его полного растворения. Для палладий–вольфрамового сплава ПдВ–20 показана возможность его вскрытия и одновременного разделения Pd и W . На примере государственных стандартных образцов ХО-1, Ж-3, SARM-7 и SARM-65 показана применимость окислительного фторирования для первичной пробоподготовки перед атомно-абсорбционным определением.

Основные публикации по теме диссертации

1. В.В. Шагалов, И.И. Жерин, В.В. Зюбанова Исследование кинетики взаимодействия металлического иридия с фторокислителями на основе трифторида брома // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Том 315 – № 3 – С. 36–39.

2. V.V. Shagalov, R.V. Ostvald, I.I. Zherin and others Separation of systems based on uranium hexafluoride and some of halogen fluorides // Journal of Fluorine Chemistry. – Elsevier, 2009. V 130. P 108–116.

3. И.И. Жерин, В.В. Зюбанова, В.В. Шагалов и др. Исследование растворения металлического иридия в тетрафторобромате калия // Цветные металлы. – 2010. – № 5 – С. 76–78.

4. Жерин И.И., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. и др. Исследование процесса синтеза тетрафторобромата калия фторированием бромида калия элементарным фтором. // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т 11(2). – С. 123–127.

5. В.В. Шагалов, И.А. Екимова, Т.С. Минакова и др. Исследование поверхностных свойств оксидов и фторидов щелочно-земельных металлов и магния // Ползуновский вестник. – 2009 – № 3 – С. 256-258.

6. Бойко В.И., Жерин И.И., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. и др. Применение фторидно-дистилляционных методов для переработки отработанного ядерного топлива // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 11(2). – С. 54–60.

7. Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Митькин В.Н. и др. Тетрафторобромат калия как перспективный фторирующий агент // Сборн. тез. докл. III Междунар. научн.-практич. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск, 2005. – С. 88.

8. Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Комплексные соединения трифторида брома с фторидами щелочных металлов // Труды III Междунар. сим. сем. по совр. неорганич. фторид. ISIF 2008. – Владивосток, 2008. – С. 92-97. – ISBN 978-5-901888-68-1.

9. Zherin I.I., Ostvald R.V., Shagalov V.V. Research of KBrF_4 Production by Fluorination Methods of Potassium Bromide // Book of Abstracts 19th International Symposium on Fluorine Chemistry. – Jackson Hole, Wyoming, USA, 2009. – P.129.

10. Shagalov V.V., Ostvald R.V., Tokarev A.M. and others. Production of the potassium tetrafluorobromate in the horizontal screw reactor: feasibility study // Book of abstract 16th European Symposium on Fluorine Chemistry, 2010. – Ljubljana, Slovenia. – P. 160.

11. Shagalov V., Sobolev V., Ostvald R. Research KBrF_4 synthesis by fluorination of potassium bromide // Proceedings of the Junior Scientist Conference 2010. – Vienna, Austria. April 2010. с 231-232.

12. Shagalov V.V., Ostvald R.V., Tokarev A.M. and others. Recycling of alloys based on refractory and noble metals by fluorination with potassium tetrafluorobromate // Book of abstract 16th European Symposium on Fluorine Chemistry, 2010. – Ljubljana, Slovenia. – P. 160.

13. В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, К.В. Бобровская и др. Переработка сплавов на основе тугоплавких и благородных металлов с применением тетрафторобромата калия // Сборн. тез. докл. V международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики», 2010. – Изд. ТПУ, г. Томск. - С. 132.

14. Шагалов В.В., Власевский Р.М., Жерин И.И. Исследование процесса синтеза тетрафторобромата калия фторированием бромида калия элементарным фтором // Сборн. тез. докл. Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии», г. Томск, 2009, с. 60.

15. Шагалов В.В., Зюбанова В.И., Бобровская К.В. Расчет равновесных концентраций в газовой фазе продуктов реакции фторирования KBr // Сборн. докл. XIV Межд. Научн.—практич. Конф. Студ., асп. И молод. Учён. «Современные техника и технологии». – Томск: ТПУ, 2008. – С. 42-44.

16. Шагалов В.В., Зюбанова В.И., Бобровская К.В. и др. Методика количественного определения брома в составе тетрафтороброматов щелочных металлов // Материалы 15-ой Всеросс. научн. конф. студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-15. – Кемерово, 2009. С 484-485.

17. В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, Р.М. Власевский и др. Исследование процесса получения KBrF₄ методом фторирования бромида калия // Сборн. тез. докл. V междунар. научно-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики», 2010. – Изд. ТПУ, г. Томск. - С. 130.

18. В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, А.М. Токарев и др. Использование горизонтального шнекового реактора для получения тетрафторобромата калия // Сборн. тез. докл. V Междунар. научно-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики», 2010. – Изд. ТПУ, г. Томск. - С. 130.