

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

«Утверждаю»

Директор-проректор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов

«__» _____ 2016 г.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРА

Методические указания к выполнению лабораторных работ по
курсу «Электрохимические производства» для студентов V курса,
обучающихся по специальности 18.05.02 (240501) Химическая
технология материалов современной энергетики

Составитель **Ф.А. Ворошилов**

Издательство
Томского политехнического университета
2016

УДК 542.06:546.16

Ворошилов Ф.А.

Электролитический способ получения фтора. Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Электрохимические производства» для студентов, обучающихся по специальности 18.05.02 (240601) «Химическая технология материалов современной энергетики»/ Ф.А.Ворошилов, Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.-16с.

УДК 66.045.123
ББК Л1/7 35

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ

«___» _____ 20__ г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
Доктор химических наук

Р.И. Крайденко

Рецензент
Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ
Р.В. Оствальд

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016
© Ворошилов Ф.А., 2016

Цель работы: Ознакомление с теоретическими основами электролитического способа получения фтора и устройством среднетемпературного электролизёра. Получение практических навыков по ведению электролиза расплавов и работы с фтором.

Введение

Фтор - химический элемент с атомным номером, равным 9, относящийся к группе галогенов. При стандартном давлении и температуре фтор бледно- жёлтый газ, состоящий из двухатомных молекул F_2 . В природе фтор представлен единственным стабильным изотопом – ^{19}F . Некоторые физические свойства фтора представлены в таблице 1.

Являясь самым электроотрицательным элементом, газообразный фтор может вступать в реакции со многими соединениями, что значительно усложняет его лабораторное и промышленное получение, а также предъявляет дополнительные требования по технике безопасности при работе с ним. Поэтому в большинстве отраслей промышленности вместо фтора используются другие фторирующие агенты, например, фторид водорода. Однако в технологии редких и радиоактивных элементов, газообразный фтор является ключевым реагентом, не поддающимся замене.

Единственным приемлемым с точки зрения экономики способом получения фтора является электролиз электролитов на основе фторида водорода, например, $KF \cdot 2HF$. Также существуют способы чисто химического получения фтора, представляющие собой исключительно научный интерес:



Однако первый из них сам по себе требует применения

газообразного фтора для синтеза исходного соединения, а второй состоит из предварительной цепочки реакций в водных растворах, что делает его применение не рентабельным.

Таблица 1. Некоторые физические свойства Фтора

Атомный номер	9
Относительная атомная масса	18.998
Температура плавления	-219.62 Т
Температура кипения	-188.12 °С
Плотность (газ)	1.696 г/л
Плотность (жидкость)	1,505 г/мл

При нормальных условиях фтор бледно-жёлтый (в тонком слое и вне замкнутого пространства - бесцветный) газ с удушливым запахом, напоминающим запахи хлора и озона.

Обладая атомным номером $Z = 9$, фтор занимает особое положение в Периодической системе элементов: он является первым элементом 1^{-й} группы (подгруппа галогенов) и предпоследним элементом второго периода. Такое положение приводит к тому, что фтор является наиболее электроотрицательным элементом Периодической системы, стремящимся в реакциях приобрести электронную конфигурацию инертного газа неона путём захвата одного электрона. Этот факт, а также практическая невозможность перехода 2s и 2p электронов на более высокие энергетические уровни ведут к тому, что в соединениях фтор проявляет исключительно одну степень окисления: -1.

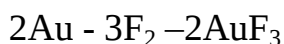
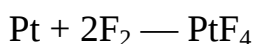
В свободном состоянии фтор состоит из двухатомных молекул F_2 и является наиболее сильным окислителем, известным на сегодняшний день. Такая окислительная способность приводит к тому, что фтор в природе находится практически исключительно в виде соединений (в 2012 году было показано, однако, что свободный фтор входит в состав минерала *антозонита*

в виде включений).

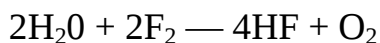
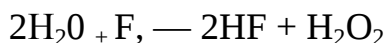
Химические свойства фтора определяются его положением в Периодической системе п. как следствие, его сильной окислительной способностью. Многие реакции протекают с высокими скоростями, часто со взрывом. Так, например, сильно экзотермичная реакция с водородом протекает со взрывом даже при очень низких температурах без какой-либо внешней инициации:



Фтор образует высшие фториды со всеми соединениями Периодической системы за исключением гелия и неона, однако условия, необходимые для протекания реакции, могут отличаться. Так, фтор со щелочными металлами реагирует со взрывом, в то время как щелочноземельные металлы вступают с ним реакцию уже не так агрессивно. Благородные металлы (рутений, родий, палладий, платина, золото и другие) реагируют ещё менее активно и только при повышенных температурах 300-450 °С:



Также фтор вступает в реакции со многими органическими и неорганическими соединениями, в том числе с водой:



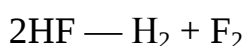
Вещества, находящиеся в водных растворах, в результате сложных процессов обычно окисляются до высших степеней. Так, например, ионы железа (II) Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} , а сульфит-ион SO_3^{2-} до сульфат-иона SO_4^{2-} .

Такая исключительная реакционная способность фтора значительно осложняет процессы его промышленного получения в связи с ограниченностью набора конструкционных материалов, устойчивых к фтору.

В случае металлических материалов необходимым условием для их применения является образование на поверхности металла плёнки его фторида, которая препятствует диффузии фтора в массу металла. Процесс образования такой плёнки называется пассивацией. Так, в случае надлежащей пассивации железо и сталь устойчивы к сухому фтору при температурах до 200°C. Медь может применяться до 100°C. Выше 200°C достаточная устойчивость пассивационной плёнки присутствует только у никеля и никель-медных сплавов.

Теоретические основы электролитического получения фтора

Процесс, лежащий в основе электролитического способа получения фтора, заключается в разложении фторида водорода по реакции:



Вследствие того, что фторид водорода является диэлектриком, что исключает возможность проведения его непосредственного электролиза, для получения фтора в лабораториях и промышленности используется электролиз соединения фторида водорода с фторидом калия переменного состава KF-xHF . Фазовая диаграмма такой системы в зависимости от мольной доли KF представлена на рис. 1.

Исторически первым получил распространение так называемый высокотемпературный электролиз, в котором в качестве электролита применялось соединение KF*HF . Согласно фазовой диаграмме температура, необходимая для плавления такого электролита, составляет около 240°C. Однако при такой температуре выделяющийся фтор оказывает сильное коррозионное действие на конструкционные элементы электролизёра, поэтому со временем высокотемпературный электролиз был вытеснен процессами с менее агрессивными температурными режимами.

В настоящее время практически повсеместно применяется среднетемпературный электролиз, в котором электролит имеет состав,

близкий к $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$. Температура плавления такого электролита в точке, соответствующей указанному составу, равна 71.7°C . Однако поскольку в процессе электролиза электролит постепенно обедняется по содержанию HF вследствие его разложения, реальная температура плавления электролита обычно лежит в диапазоне $80\text{--}100^\circ\text{C}$.

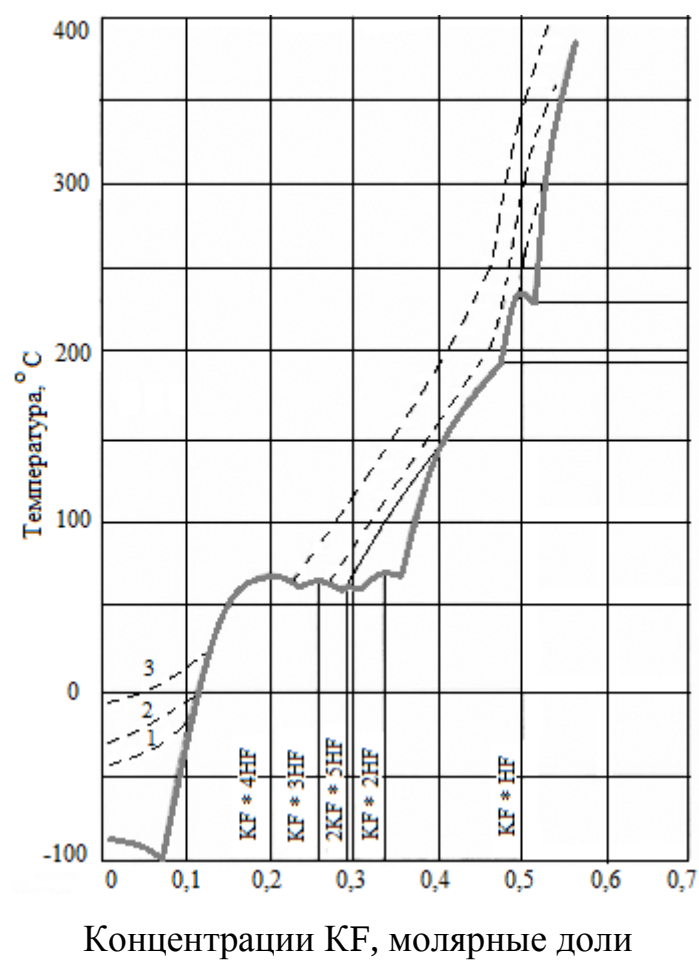


Рис. I. Фазовая диаграмма системы KF-xHF

Штриховыми линиями показаны изобары при следующем давлении пара HF над электролитом:

*1) 50 мм рт. ст. (6,7 кПа); 2) 100 мм рт. ст. (13,3 кПа); 3) 250 мм рт. ст. (33,5 кПа)***Общие элементы конструкций электролизёров**

Для изготовления корпусов фторных электролизёров обычно используются медно-никелевые сплавы (монель-металл). Помимо таких сплавов может использоваться и обычная низкоуглеродистая сталь, особенно в элементах, не соприкасающихся с электролитом, поскольку в газовой фазе процессы коррозии идут менее интенсивно.

Для нагревания и плавления электролита на корпусах электролизёров монтируются нагревательные элементы. В качестве таких элементов могут применяться как электрические нагреватели, так и нагреватели с помощью водяного пара, пропускаемого по трубам из монель-металла, проходящим через электролит.

В промышленных электролизёрах также предусматриваются элементы системы охлаждения. В процессе электролиза оборудование может сильно нагреваться под действием Джоулева тепла в зависимости от силы тока на электродах {закон Джоуля-Ленца). С одной стороны, это тепло поддерживает температуру электролита и не даёт ему остыть, а с другой может вызвать его перегрев. В некоторых типах электролизёров для рассеивания избыточного тепла имеются рубашки водяного охлаждения; в некоторых других типах достаточно просто интенсивного перемешивания электролита.

Типы и материалы электродов

Во всех промышленных электролизёрах обычно применяются металлические катоды. Медь и сталь — подходящие материалы, но, как правило, предпочтение отдаётся стали из-за меньшей стоимости. Коррозия таких металлических катодов, погруженных в расплав $KF \cdot 2HF$, не велика по сравнению с коррозией анода, поэтому в своё время распространение получили электролизёры, где в качестве катода выступал сам корпус. В

настоящее время предпочтение отдаётся аппаратам с отдельным катодом.

Основная же проблема электролизёров - их аноды. Вследствие постоянного контакта с фтором, выделяющимся на аноде, материалы, используемые для их изготовления, подвергаются сильной коррозии. В промышленности могут применяться два материала: никель или некоторые модификации углерода. Первые применяются достаточно редко вследствие того, что их коррозия и накопление нерастворимого фторида никеля сильно снижают эффективность электролиза. Вторые же находят применение достаточно часто.

Состав электролитов

Как было отмечено выше, основную часть электролита составляет соединение, близкое по составу к $KF \cdot 2HF$. Более высокое содержание фторида водорода приводит к коррозии и повышенному давлению его паров над расплавом. Более низкое - снижает электрическую проводимость электролита.

В процессе электролиза фторид водорода постоянно расходуется, и состав электролита меняется. Во многих промышленных электролизёрах его состав поддерживается благодаря непрерывному вводу газообразного фторида водорода в расплав. В лабораторных установках такой процесс насыщения проводится периодически по мере необходимости.

Иногда в электролизёр добавляется фторид лития LiF в количестве 1-2% от массы электролита. Такая добавка позволяет снизить температуру плавления электролита и разрушить плёнку фторуглеродов $(CF_4)_x$ на поверхности анода. Однако содержание фторида лития со временем снижается вследствие образования шлака и выпадения его на дно аппарата. Иногда помимо LiF в электролит добавляют незначительные добавки фторида алюминия AlF_3 или фторида никеля NiF_2 , которые также положительно влияют на процесс электролиза.

Устройство лабораторного электролизёра

Схема лабораторного электролизёра для среднетемпературного метода получения фтора представлена на рис. 2.

Электролизёр представляет собой стальной корпус с герметично завинчивающейся стальной крышкой. В крышке предусмотрены патрубки для выхода фтора и водорода. В корпусе также имеется отверстие для анода, сделанного из специального графита. Катодом электролизёра является непосредственно сам корпус.

Контроль температуры электролита (6) проводится с помощью термопары (1). Для плавления и дальнейшего поддержания температуры электролита на заданном уровне, электролизёр снабжён двумя нагревательными элементами в верхней (3) и нижней (5) его частях. Контроль температуры обогрева также осуществляется с помощью соответствующих термопар (4).

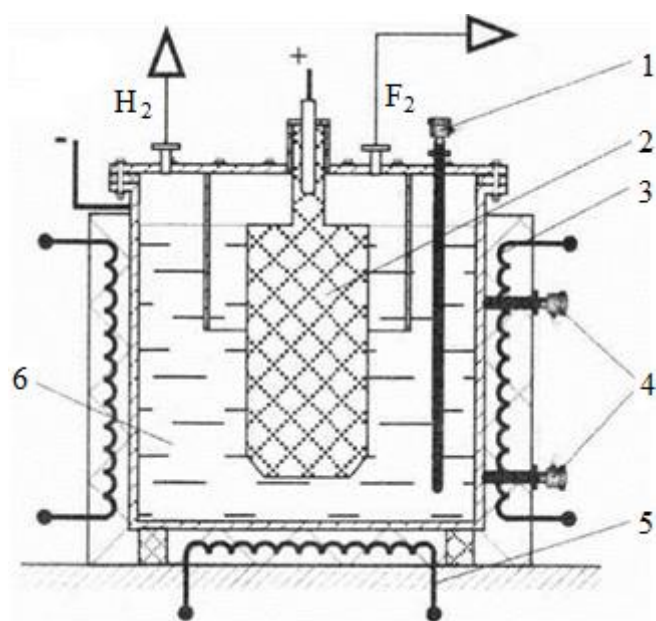


Рис. 2. Схема лабораторного электролизёра

1 – термопара для контроля температуры электролита; 2 – графитовый анод; 3 – ТЭН обогрева верхней части электролизёра; 4 – термопары контроля температуры верхней и нижней частей электролизёра; 5 – ТЭН обогрева

нижней части электролизёра: 6 – электролит.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

«Получение фтора и изучение его окислительных свойств»

Перед выполнением работы внимательно ознакомиться с устройством электролизёра, расположением его органов управления и соответствующим программным обеспечением.

Ознакомиться с результатами последнего аналитического определения содержания HF в электролите и по фазовой диаграмме системы $KF \cdot HF$ найти соответствующую температуру плавления электролита. Включить систему обогрева электролизёра и установить температуру на 5 – 10 градусов выше точки плавления.

Полный процесс занимает 1 – 2 часа в зависимости от времени, прошедшего с момента предыдущего запуска электролизёра.

По достижении заданной температуры убедиться в достаточной степени расплавления электролита путём механического перемешивания с помощью контрольного стержня,

Включить блок управления напряжением на электродах и выставить силу тока, заданную преподавателем (1-5 А).

Задание 1. Получите, у преподавателя кристаллический иодид натрия и приготовьте его 10% раствор. (Смочив бумажные полоски в полученном растворе, поднесите их к выходу фторной линии. Объясните наблюдаемый при этом процесс.

Задание 2. Для демонстрации реакционной способности фтора получите у преподавателя навески некоторых элементов Периодической системы. Направьте на них ток фтора и объясните наблюдения.

Задание. 3. Используя законы Фарадея, рассчитайте количество фтора, выделившееся в процессе электролиза.

В отчёт о проделанной работе включите описание наблюдений,

соответствующие уравнения реакций и необходимые расчёты.

Лабораторная работа №2

«Анализ кислотности электролита»

Перед выполнением работы убедитесь, что электролиз остановлен и блок управления питанием электродов выключен!

Отберите пробу электролита, пользуясь контрольным стержнем и специальным скребком. Для выполнения работы Вам потребуется около 300 мг электролита. Если анализ не планируется проводить сразу после отбора пробы, то её необходимо поместить в герметичную полимерную тару и убрать в эксикатор или сухой бокс.

Приготовить 1% раствор фенолфталеина в этаноле, который будет использоваться в качестве индикатора.

Приготовить титрант – водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,5 М. Для проведения лабораторной работы вам потребуется 200 мл титранта.

Подготовить бюретку для титрования: промыть её дистиллированной водой, затем приготовленным раствором гидроксида натрия.

Отобрать в тefлоновую колбу около 100 мг пробы электролита, растворить её в 10 мл дистиллированной воды, добавить 2-4 капли раствора фенолфталеина и титровать раствором NaOH до появления устойчивой розовой окраски. Записать объём титранта, пошедшего на титрование.

Повторить этапы 5 и 6 ещё два-три раза для получения статистически достоверных данных.

Задание 1. Используя данные, полученные в ходе титрования, рассчитать содержание фторида водорода в электролите. Ответ дать в виде выражения $KF \cdot xHF$ с рассчитанным значением x . По диаграмме состояния системы $KF \cdot HF$ определить температуру плавления электролита такого состава.

Задание 2. Используя кривую охлаждения электролита, полученную после проведения лабораторной работы, определите температуру его

кристаллизации. По температуре кристаллизации и диаграмме состояния системы $KF \cdot HF$ определите состав электролита и сопоставьте его с результатом из задания .

В отчёт о проделанной работе включите уравнение реакции, имеющей место при титровании, необходимые расчёты и данные кривой охлаждения.

Учебное издание

Ворошилов Федор Анатольевич

Электролитический способ получения фтора

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу
«Электрохимические производства» для студентов V курса, обучающихся по
специальности 18.05.02 (240501) Химическая технология материалов современной
энергетики

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2016. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована

NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN
ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru