

Ф-76  
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

На правах рукописи

В. К. Фомин

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА  
НЕПРЕРЫВНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
БЕЗВОДНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ХЛОРНОГО ОЛОВА  
И БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ РЕАКТИВНОЙ ЧИСТОТЫ**

(Диссертация написана на русском языке)

(Специальность 05.340  
Технология неорганических веществ)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
*диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук*

Минск — 1972

001  
Ф-76  
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
Б С С Р

Белорусский технологический институт  
им. С.М.Кирова

На правах рукописи

В.К.Фомин

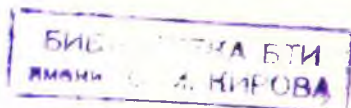


ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
БЕЗВОДНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ХЛОРОГО ОЛОВА  
И БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ РЕАКТИВНОЙ ЧИСТОТЫ

(Диссертация написана на русском языке)

(Специальность 05.340  
Технология неорганических веществ)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Минск - 1972

Работа выполнена в Пермском фармацевтическом институте на кафедре неорганической химии.

**Научные руководители:**

доктор химических наук, профессор Кетов А.Н.,  
кандидат химических наук, доцент Звездин А.Г.

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор Печковский В.В.  
кандидат химических наук, ст.научный сотрудник Крохин В.А.

Ведущее предприятие: Пермский филиал Государственного института прикладной химии.

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 1972 г.

Защита состоится " " \_\_\_\_\_ 1972 г.

на заседании Совета Белорусского технологического института им.С.М.Кирова, г.Минск, ул.Свердлова, 13-а, корп.4, аудитория 220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ваши отзывы и замечания по автореферату просим направлять в двух экземплярах с заверенными подписями по адресу Совета.

Ученый секретарь Совета  
к.т.н., доцент -

(И.М.ПЛЕХОВ)

## В в е д е н и е

Директивами XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971-1975 годы предусматривается ускорение роста малотоннажной химической продукции, создание непрерывных химико-технологических процессов, расширение ассортимента и повышение качества выпускаемой продукции.

В настоящее время технология получения безводного и кристаллического хлорного олова и бромистого алюминия имеет ряд существенных недостатков: периодичность и многостадийность процессов, высокие расходные коэффициенты, низкая производительность и качество выпускаемой продукции.

По мере развития и расширения различных отраслей промышленности увеличивается потребление безводного и кристаллического хлорного олова и бромистого алюминия. Перечисленные соединения находят широкое применение в текстильной промышленности, в радиотехнике и в органическом синтезе.

Получение безводного хлорного олова основывается на хлорировании гранулированного олова. Хлорирование расплавленного олова позволит устранить недостатки существующей технологии и упростить технологическую схему. Кристаллическое хлорное олово получают путем гидратации тетрахлорида олова. Бромистый алюминий синтезируют из металлического алюминия и брома. Отсутствие данных о кинетике хлорирования расплавленного олова, бромирования алюминия в широком диапазоне температур, гидратации тетрахлорида олова и кристаллизации плава пятиводного четыреххлористого олова не позволяет обоснованно выбрать норм технологического режима и аппаратурно оформить процессы.

В соответствии с выше изложенным, целью настоящей работы является изучение процессов хлорирования расплавленного олова, бромирования алюминия в широком диапазоне температур, гидратации тетрахлорида олова и кристаллизации плава пятиводного четыреххлористого олова и разработка на основе полученных экспериментальных данных непрерывных процессов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений с экономическими расчетами и актами об испытании и внедрении.

Первая глава представляет собой обзор имеющихся в литературе сведений по вопросам хлорирования олова, гидратации безводного хлорного олова и бромирования алюминия. Проанализированы известные способы получения безводного и кристаллического хлорного олова, бромистого алюминия и определены основные задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию исходных препаратов, методов эксперимента и методов анализа.

Исследование кинетики хлорирования расплавленного олова и бромирования алюминия в интервале  $140-900^{\circ}\text{C}$  проводили динамическим методом на установке, включающей реакционный сосуд, электрическую печь, расходомеры, системы осушки и поглощения газов. С целью более детального изучения кинетики хлорирования расплавленного олова процесс осуществляли путем барботажа хлора через расплав олова и прохождения его над поверхностью расплавленного олова. О скорости процессов хлорирования расплавленного олова и бромирования алюминия судили по количеству прореагировавшего вещества в граммах, отнесенное к его весу или к реакционной поверхности в единицу времени.

Процесс гидратации безводного хлорного олова осуществляли непрерывно в плаве кристаллического хлорного олова на установке, включающей реакционный аппарат и дозирующие устройства. Кинетику кристаллизации плава пятиводного тетрахлорида олова исследовали на вальцах малой модели. Скорость кристаллизации плава выражали в граммах полученного вещества в час, отнесенных к единице поверхности барабана.

Основными физико-химическими методами исследования служили термография и спектрохимический метод.

В третьей главе рассматриваются результаты исследования хлорирования расплавленного олова в зависимости от температуры, расхода хлора, поверхности расплавленного олова, свободного пространства над расплавом и барботажной перегородки.

Повышение температуры от  $260$  до  $410^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению скорости хлорирования расплавленного олова и степени использования хлора. При этом, как показали экспериментальные исследования, скорость хлорирования расплавленного олова имеет значительно большую величину, чем скорость хлорирования гранулированного олова (табл. I). Вычисленная среднетемпературная кажущаяся энергия активации процесса хлорирования расплавленного олова в интервале  $260-350^{\circ}\text{C}$  оказалась равной



44  $\pm 2,1$  кдж/моль. Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры в интервале 260–350°C удовлетворительно выражается формулой

$$k = 383,2 e^{-\frac{5024}{T}} \quad (1)$$

Увеличение удельного расхода хлора от 10 до 60 мл/см<sup>2</sup>·мин приводит к росту скорости хлорирования и снижению степени использования хлора.

Таблица I  
Сравнительная оценка скоростей хлорирования  
гранулированного и расплавленного олова

Температура опыта (°C)	Процент опыта (мин)	Взято олова (г)	Про-хлорировано олова (г)	Прошло-рировано олова (г/час)	Относительная скорость хлорирования (г/г.час)	Относительный расход хлора (к стехиометрическому)	Константа скорости реакции
20–70*	60	70	13,6	13,6	0,195	2,5	-
260	60	2	0,8	0,8	0,4	4	0,030
300	45	2	1,4	1,87	0,935	1,7	0,065
350	30	2	1,65	3,3	1,65	1,0	0,120

\* По литературным данным.

Установлено, что выход хлорного олова в интервале расходов хлора 250–972 мл/мин и температуре 300°C возрастает с увеличением поверхности расплавленного олова.

Показано, что при одних и тех же расходах хлора (10–60 мл/см<sup>2</sup>·мин) и температуре 350° скорость хлорирования расплавленного олова и степень использования хлора в аппарате с барботажной перегородкой в сравнении с аппаратом без барботажа возрастает на 20–25%. Это вызвано более тесным контактом реагентов, обеспечивающим подвод хлора к реакционной поверхности.

При изучении влияния отношения объема свободного пространства над расплавом олова к площади его поверхности на скорость хлорирования и степень использования хлора было установлено, что в условиях эксперимента уменьшение отношения от 1,0 до 0,4 увеличивает интенсивность процесса в 1,5 раза и степень использования хлора на 19–27%.

Полученные экспериментальные данные были обработаны при помощи уравнений кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих в потоке, и представлены в координатах  $n_0 x - [-n_0 \ell n(1-x)]$ , где  $n_0$  - число грамм-молекул хлора, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны,  $x$  - мольная доля прореагировавшего хлора на расстоянии  $\ell$  от начала реакционной зоны. Из рис. I видно, что зависимость имеет линейный характер. Следовательно кинетика взаимодействия газообразного хлора с расплавленным оловом описывается уравнением первого порядка, если о ней судить по количеству непревращенного хлора при различных скоростях его подачи в реакционную зону. Кажущуюся константу скорости находили по отрезку, который отсекает прямая на оси ординат или по уравнению

$$k = -n_0 [\beta \ell n(1-x) + x] \quad (2),$$

где  $\beta$  - тангенс угла наклона прямой.

Удельную константу скорости процесса определяли по формуле

$$K = \frac{k}{F} \quad (3)$$

где  $F$  - поверхность расплавленного олова.

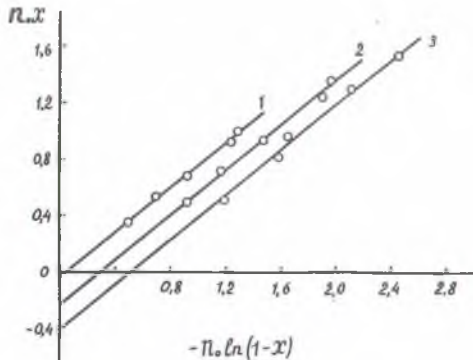


Рис. I. Кинетика взаимодействия расплавленного олова с газообразным хлором в потоке при следующих температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1-330; 2-360; 3-390

Экспериментальные исследования взаимодействия расплавленного олова с газообразным хлором показали, что максимальная

скорость хлорирования и степень использования хлора достигаются при отношении свободного объема над расплавом олова к площади его поверхности равном 0,4. Для указанных условий по уравнениям (2 и 3) была вычислена кажущаяся и удельная константы скорости.

С учетом результатов хлорирования расплавленного олова была разработана принципиально новая конструкция аппарата. Расчет размеров реакционного аппарата проводили по кинетическому уравнению для гетерогенных процессов, протекающих в потоке,

$$n_0 \frac{dx}{S_0 d\ell} = k' \sigma \quad (4),$$

где  $S_0$  - площадь, приходящаяся на единицу длины расплавленного олова;

$k'$  - константа скорости реакции;

$\sigma$  - доля поверхности, занятая молекулами хлора на единице площади расплавленного олова.

Величину  $S_0 d\ell$  можно заменить на элемент площади  $d\mathcal{F}$ , на которой протекает реакция. Указанная замена позволила рассчитать необходимую поверхность контакта реагентов для осуществления заданной степени превращения хлора.

В виду того, что количество реагирующего хлора в единицу времени на единице площади олова прямо пропорционально поверхности, занятой реагирующим веществом на единице площади поверхности, и в стационарном состоянии концентрации хлора в любом элементе объема со временем не меняются, можно записать, что

$$k' \sigma = K \quad (5),$$

тогда

$$n_0 \frac{dx}{d\mathcal{F}} = K \quad (6).$$

После интегрирования выражения (6) получим уравнение для расчета необходимой поверхности контакта реагентов для заданной производительности

$$\mathcal{F} = \frac{n_0 x}{K} \quad (7),$$

где  $\mathcal{F}$  - поверхность контакта реагентов ( $\text{м}^2$ );

$n_0$  - количество поступающего хлора ( $\text{м}^3/\text{час}$ );

$x$  - степень превращения хлора;

$K$  - удельная константа скорости ( $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ ).



Исследования, проведенные на промышленной установке (рис.2), показали полную надежность реакционного аппарата и удовлетворительную пригодность формулы (7) для расчета его размеров.

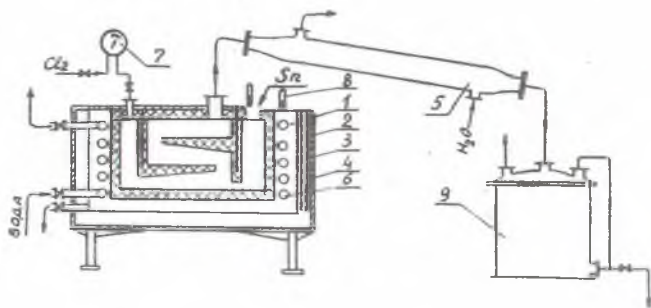


Рис. 2. Схема промышленной установки по хлорированию расплавленного олова

Промышленная установка включает в себя реакционный аппарат, принцип действия которого понятен из рисунка, теплообменное устройство, холодильник для конденсации паров хлорного олова и приемную емкость.

Реакционный аппарат успешно внедрен в производство. Предложенная конструкция аппарата позволяет:

- а) регулировать время контакта газообразной и жидкой фаз;
- б) получить высокую производительность с практически полным использованием хлора;
- в) снизить расходные коэффициенты по сырью;
- г) повысить качество готового продукта.

Годовой экономический эффект от внедрения составит 45307 рублей.

В четвертой главе представлены результаты исследования гидратации безводного хлорного олова и кристаллизации образующегося плава пятиводного тетрахлорида олова.

Экспериментально установлено, что при повышении температуры плава пятиводного тетрахлорида олова от 62 до 95<sup>0</sup>С вязкость его снижается в 2,5 раза. Уменьшение вязкости плава благоприятно сказывается на процессе перемешивания реагентов

при гидратации хлорного олова. Однако повышение температуры ускоряет процесс разложения плава. Показано, что температура 70°C является оптимальной при гидратации хлорного олова в плаве пятиводного тетрахлорида олова.

Расчитанная максимальная удельная производительность реакционного аппарата непрерывного действия оказалась равной 2,23 кг готового продукта в час на 1 дм<sup>3</sup> рабочего объема аппарата. При этом среднее время пребывания компонентов в нем составляло 60 минут. Уменьшение или увеличение среднего времени пребывания реагентов в реакционном аппарате в условиях эксперимента снижает качество получаемого продукта.

При исследовании процесса кристаллизации плава пятиводного тетрахлорида олова было установлено, что понижение температуры охлаждающего рассола с 18 до 1°C приводит к увеличению скорости его кристаллизации. Зависимость между температурой рассола (x) и скоростью кристаллизации плава пятиводного тетрахлорида олова (y) удовлетворительно описывается эмпирической формулой:

$$x = 63,1 \cdot 10^{-0,7y} \quad (8)$$

Изменение скорости вращения барабана от 0,28 до 0,7 об/мин способствует увеличению удельной производительности вальца. При увеличении скорости вращения барабана более 0,7 об/мин процессе кристаллизации к моменту срезания продукта ножом не заканчивается. Повышение температуры плава с 62 до 70°C в условиях эксперимента снижает удельную производительность вальца в 1,5 раза. Изменение глубины погружения барабана в плав незначительно влияет на скорость кристаллизации.

На основании всей совокупности полученных экспериментальных данных разработан непрерывный способ получения кристаллического хлорного олова путем гидратации четыреххлористого олова в плаве пятиводного тетрахлорида олова и кристаллизации образующегося плава на вальцах малой модели. Установлены оптимальные технологические параметры процесса и предложена принципиальная технологическая схема (рис.3), которая состоит из реактора непрерывного действия для гидратации хлорного олова, дозирующих устройств для реагентов и вальца малой модели для кристаллизации плава пятиводного тетрахлорида олова.

Урупнено-лабораторные испытания показали, что осуществление процесса получения кристаллического хлорного олова по предложенному способу и схеме позволяет интенсифицировать его,

снизить расходный коэффициент по хлорному олову, повысить качество продукта и улучшить санитарно-технические условия труда. Экономический эффект от внедрения составит 13390 рублей в год.

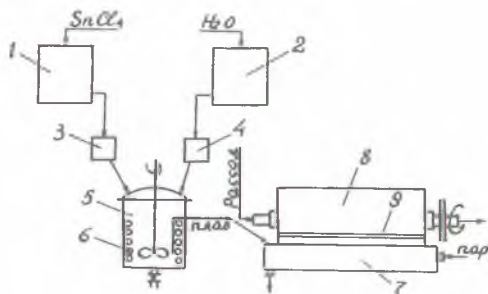


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения кристаллического хлорного олова

Пятая глава посвящена исследованию процессов взаимодействия алюминия с газообразным бромом и бромидом олова.

Анализ литературных данных показал, что теоретическая сторона процесса бромирования алюминия изучена недостаточно. Нет кинетических данных по бромированию гранулированного и расплавленного алюминия. Не описаны характер и скорость взаимодействия бромидов олова с алюминием. Известные способы получения бромистого алюминия не вышли за рамки лабораторных.

Изучение кинетики бромирования алюминия при температурах, лежащих ниже и выше точки его плавления, а также исследование характера и скорости взаимодействия бромидов олова с алюминием и определение на основе этих данных основных технологических параметров явились необходимым условием разработки экономически выгодного непрерывного промышленного метода получения безводного бромистого алюминия.

На основании проведенных исследований по бромированию гранулированного алюминия газообразным бромом было установлено, что скорость бромирования алюминия марки "чистый" в начальный момент снижается, оставаясь в дальнейшем практически постоянной, а марки "чда" не зависит от продолжительности опыта и в 1,2 раза выше чем при бромировании алюминия марки "ч". При бромировании расплавленного алюминия качество послед-

него не сказывалось на скорости процесса. С увеличением расхода брома от 4,35 до 12,1 г/мин скорость процесса возрастает и снижается степень использования брома. Повышение температуры от 140 до 900°C приводит к увеличению скорости бромирования алюминия и степени использования брома. Кажущаяся энергия активации процесса бромирования алюминия в интервале 140-300° оказалась равной 18,9 кдж/моль, а в интервале 700-900° - 8,8 кдж/моль. Небольшие величины энергии активации указывают на то, что процесс бромирования проходит в диффузионной области.

Осуществление процесса бромирования гранулированного алюминия в значительной степени затруднено экзотермичностью реакции.

Полученные экспериментальные данные при бромировании расплавленного алюминия как и в случае хлорирования расплавленного олова были обработаны при помощи уравнений кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих в потоке, и представлены в координатах  $n_0 x - [ - n_0 \ln(1-x) ]$

Из рис.4 видно, что зависимость имеет линейный характер. Следовательно, кинетика взаимодействия газообразного брома с расплавленным алюминием описывается уравнением первого порядка, если о ней судить по количеству непрореагировавшего брома при различных скоростях его подачи в реакционную зону.

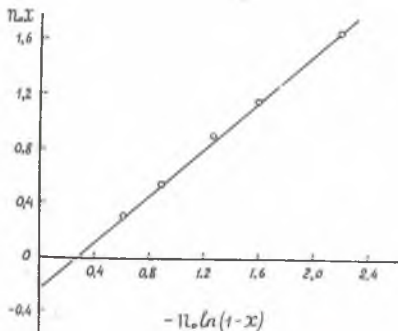


Рис. 4. Кинетика взаимодействия расплавленного алюминия с газообразным бромом в потоке при температуре 750°C

У крупнено-лабораторные испытания по бромированию расплавленного алюминия с использованием в качестве конструкционного

материала термокислотоупорных керамических плит (ПС-1-40) и замазки, приготовленной на основе шамотной муки, жидкого стекла и кремнефтористого натрия, показали возможность осуществления непрерывного процесса получения безводного бромистого алюминия. Однако при этом продукты реакции были загрязнены мелкодисперсным алюминием вследствие диспропорционирования монобромида алюминия, который образуется при высоких температурах и избытке алюминия.

С целью получения качественного продукта предложен принципиально новый способ очистки бромистого алюминия путем его перегонки в присутствии металлического и двубромистого олова.

Для получения бромистого алюминия, свободного от примесей, на наш взгляд, является перспективным метод, основанный на известной реакции вытеснения между галогенными солями олова и алюминием. Термографическим методом установлено, что двубромистое олово начинает взаимодействовать с алюминием в тот момент, когда оно переходит из твердого в жидкое состояние. Взаимодействие алюминия с четырехбромистым оловом носит более сложный характер. Реакция между компонентами начинается при  $142^{\circ}\text{C}$  и затем наблюдается резкое ее затормаживание. Прекращение реакции происходит за счет диффузионного торможения продуктами реакции. При температуре кипения тетрабромида олова ( $202^{\circ}$ ) реакция возобновляется. При увеличении весового соотношения компонентов характер взаимодействия в целом не изменяется.

Полнота реакции взаимодействия четырехбромистого олова и алюминия зависит от их весового соотношения.

Скорость взаимодействия бромида четырехвалентного олова с алюминием при повышении температуры от  $150$  до  $202^{\circ}\text{C}$  возрастает примерно в 8 раз. Кажущаяся энергия активации при этом оказалась равной  $60$  кдж/моль.

Проведенные исследования показали возможность получения бромистого алюминия через бромные соли олова и алюминий. В качестве бромлирующего агента наиболее удобно использовать тетрабромид олова, так как он имеет относительно низкие температуры плавления и кипения и содержит в два раза больше брома, чем бромид двухвалентного олова. Для интенсификации процесса получения бромистого алюминия из тетрабромида олова и гранулированного алюминия необходимо поддерживать его температуру выше температуры кипения бромида алюминия. В данном случае ско-



рость процесса лимитируется в основном скоростью диффузии четырехбромистого олова через слой расплавленного олова. Вследствие относительно высокой растворимости алюминия в расплавленном олове процесс протекает с достаточной скоростью.

На основании полученных экспериментальных данных предлагается новый непрерывный способ получения безводного бромистого алюминия путем взаимодействия алюминия с парообразным тетрабромидом олова, полученным обработкой расплавленного олова газообразным бромом. Проведение процесса получения бромистого алюминия указанным способом обеспечивает спокойный ход реакции и высокое качество готового продукта.

Укрупненно-лабораторные испытания по бромированию алюминия тетрабромидом олова показали, что качество бромистого алюминия зависит от удельного расхода тетрабромида олова. С увеличением удельного расхода четырехбромистого олова от 8,0 до 40,0 г на 1 см<sup>2</sup> алюминия в час снижается процентное содержание бромистого алюминия за счет содержания в нем тетрабромида олова. При расходе четырехбромистого олова не выше 8,0 г/см<sup>2</sup>.час содержание бромистого алюминия достигает 99,9%. При этом спектрохимическим анализом было установлено, что содержание олова в готовом продукте не превышает  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Сравнительная оценка химического состава бромистого алюминия, полученного по известному и предлагаемому способам приведена в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительная оценка качества бромистого алюминия полученного известным и предлагаемыми способами

Наименование показателей	Для образца $AlBr_3$ , полученного предлагаемым способом	Для образца $AlBr_3$ , полученного известным способом
Внешний вид	Белая кристаллическая масса	Окрашенная в розовый или сероватый цвет кристаллическая масса
Содержание $AlBr_3$ , %	99,5 - 99,9	99,0 - 99,3
Железо (Fe), %	0,0005 - 0,001	0,003
Хлор (Cl'), %	0,01 - 0,02	0,2

Из таблицы видно, что получение бромистого алюминия по предлагаемому способу в достаточной степени улучшает качество продукта. Экспериментальным путем было установлено, что благодаря осуществлению предложенного непрерывного способа уда-

лось сократить расходные коэффициенты по алюминию в 1,88 раза и брома - в 1,15 раза. Загрязнение готового продукта бромом и междисперсным алюминием не наблюдалось. Экономический эффект от внедрения составит 1990,62 рубля на 1 т готового продукта.

## В ы в о д ы

1. Исследование взаимодействия расплавленного олова с газообразным хлором в интервале температур 260-410° при различных условиях эксперимента позволило установить, что выход хлорного олова и степень использования хлора при постоянном расходе хлора возрастают с повышением температуры процесса, увеличением зеркала расплавленного олова, установкой барботажной перегородки и уменьшением отношения свободного пространства над расплавленным оловом к его поверхности. Показано также, что увеличение расхода хлора при прочих равных условиях приводит к росту выхода  $SnCl_2$  и снижению степени использования хлора. Получены количественные характеристики зависимости выхода хлорного олова при изменении условий эксперимента.

2. Применение общих уравнений кинетики гетерогенных химических реакций, протекавших в потоке, и математическая обработка полученных экспериментальных данных позволили предложить уравнение для описания кинетики взаимодействия газообразного хлора с расплавленным оловом, рассчитать кажущуюся и удельную константы скорости процесса, выразить зависимость кажущейся константы скорости от абсолютной температуры и определить кажущуюся энергию активации.

3. Преобразованием написанного в общем виде уравнения кинетики химической реакции, происходящей в потоке, получена формула для расчета размеров аппарата. Подстановкой в это уравнение значения удельной константы скорости хлорирования расплавленного олова определены размеры реакционного аппарата заданной производительности.

4. Предложена конструкция и построены лабораторный и промышленный аппараты для хлорирования расплавленного олова.

5. Проведение процесса хлорирования расплавленного олова в промышленном аппарате предложенной конструкции позволило получить высокую производительность с практически полным использованием хлора, снизить расходные коэффициенты по олову и хлору и повысить качество безводного хлорного олова.

6. Изучен процесс гидратации полученного хлорного олова в плаве пятиводного тетраоксида олова и кристаллизации образующегося плава на вальцах малой модели. Установлены оптимальные технологические параметры процесса.

7. Предложен непрерывный способ получения кристаллического хлорного олова, позволивший интенсифицировать процесс, снизить расходный коэффициент по тетраоксиду олова и повысить качество продукта.

8. Исследованы процессы получения безводного бромистого алюминия путем бромирования гранулированного и расплавленного алюминия и взаимодействия бромидов олова с гранулированным алюминием. Установлено влияние качества алюминия на скорость его бромирования. Показано, что с повышением температуры от 140 до 900°C скорость бромирования алюминия и степень использования брома возрастают. Увеличение расхода брома способствует повышению скорости процесса и снижению степени использования брома.

9. Взаимодействие газообразного брома с расплавленным алюминием в потоке описано кинетическим уравнением. Вычислены кажущиеся энергии активации процесса бромирования алюминия в интервале 140-300 и 700-900°C.

10. У крупненно-лабораторные испытания по бромированию расплавленного алюминия показали возможность осуществления непрерывного процесса получения безводного бромистого алюминия. Показано также, что вследствие диспропорционирования моnobромидов алюминия, образующегося при высоких температурах и избытке алюминия, продукты реакции загрязнены мелкодисперсным алюминием. Предложен способ очистки бромистого алюминия.

11. Проведенными исследованиями показана возможность получения безводного бромистого алюминия путем взаимодействия бромидов олова с гранулированным алюминием. Установлено, что полнота реакции взаимодействия четырехбромистого олова и алюминия зависит от их весового соотношения. У крупненно-лабораторными испытаниями показано также, что качество бромистого алюминия зависит от удельного расхода тетрабромида олова.

12. Предложен экономически выгодный непрерывный способ получения бромистого алюминия. В качестве бромсодержащего реагента использовано парообразное четырехбромистое олово, полученное путем обработки расплава олова газообразным бромом.

Основное содержание диссертации изложено  
в следующих статьях:

1. Звездин А.Г., Фомин В.К., Кетов А.Н. Получение  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  непрерывным способом. Известия вузов, Химия и химическая технология, 13, № 4, 465-467 (1970).
2. Звездин А.Г., Кетов А.Н., Фомин В.К. Исследование кинетики хлорирования металлического олова в расплаве. Журнал прикладной химии, 43, № II, 2541-2543 (1970).
3. Фомин В.К., Звездин А.Г., Кетов А.Н. Исследование высокотемпературного процесса хлорирования олова. Журнал прикладной химии, 44, № 2, 416-418 (1971).
4. Фомин В.К., Звездин А.Г., Кетов А.Н., Чернаков В.Г., Савкова Т.А. Аппарат для галогенирования расплавленных металлов. Авторское свидетельство № 292365 от 6.01.1971 г.
5. Фомин В.К., Звездин А.Г., Кетов А.Н. Способ получения галогенидов алюминия. Авторское свидетельство № 316654 от 10.11.1971 г.
6. Звездин А.Г., Кетов А.Н., Фомин В.К. Исследование кинетики бромирования расплавленного алюминия. Журнал прикладной химии, 44, № 12 (1971).
7. Звездин А.Г., Кетов А.Н., Фомин В.К. О взаимодействии  $\text{SnBr}_2$  и  $\text{SnBr}_4$  с алюминием. Известия вузов, Химия и химическая технология, 14, № 10 (1971).

---

В.К.Фомин

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
БЕЗВОДНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ХЛОРИНОГО ОЛОВА  
И БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ РЕАКТИВНОЙ ЧИСТОТЫ

БИБЛИОТЕКА БТИ  
ИМЕНИ С. М. НИКОВА

---

К печати 3.01.72 г.

Объем:

Формат бумаги 60x90 1/16

печ. л-ов 1.

ЛБ02000. Тираж 120 экз.

Зак. 3.

---

Типография ПВКИУ

2700 ар.