주체104(2015)년 제61권 제6호

(NATURAL SCIENCE)

Vol. 61 No. 6 JUCHE104(2015).

류산에 의한 K₂SiF₆의 분해반응특성

조 보 행

 K_2SiF_6 은 붕소동위체분리에 리용하는 BF_3 기체합성공정에서 중간물질인 KBF_4 을 합성할 때 불순물로 생기는 물질이며 BF_3 기체속에 SiF_4 과 HF가 포함되게 하는 물질이다.

BF₃은 KBF₄에 류산을 작용시켜 얻는데 그속에 들어있는 K₂SiF₆의 류산과의 반응특성에 대하여 연구한 자료는 발표된것이 없고 Na₂SiF₆의 반응특성자료만 발표되였다.[2, 3]

우리는 BF_3 기체에서 SiF_4 과 HF의 함량을 최대로 낮추기 위하여 K_2SiF_6 의 류산과의 반응특성에 대하여 연구하였다.

실 험 방 법

실험은 BET장치[1]에서 하였으며 리용한 류산은 102% 발연류산(분석순)이고 K_2SiF_6 은 분석순의 불산과 붕산으로부터 만든 규불산에 KOH를 작용시켜 만든것이다.

BET장치의 시료바구니에 해당한 량의 2배 되는 류산을 넣고 소금+얼음욕 (-20°C) 에서 얼구어 고체상태로 만들었다. 다음 일정한 량의 $K_2 \text{SiF}_6$ 을 평량하여 넣고 재빨리(고체상 태의 류산이 녹지 않도록) BET장치의 석영스프링에 련결된 고리에 시료바구니를 건 다음 외부석영관을 씌웠다.

이때 석영스프링의 초기길이를 CCD촬영기와 결합된 콤퓨터에 의하여 측정하였다. 다음 시료바구니가 놓여있는 외부석영관부분을 해당한 온도까지 가열하여 고체상태의 류산을 녹인 다음 K_2SiF_6 과 반응시켰다.

반응시간에 따르는 석영스프링의 길이변화를 측정하여 길이변화자료로부터 시료의 질 량변화를 구하고 다음식에 의하여 반응률(%)을 결정하였다.

$$p = \frac{l \cdot a \cdot b}{m_0} \times 100$$

여기서 m_0 은 K_2SiF_6 의 초기량(g), l은 CCD촬영기로 구한 스프링변화화소수, a는 1화소당 질량(g), b는 질량변화로부터 반응한 K_2SiF_6 량을 구하는 결수이다.

실험결과 및 해석

KBF4과 K2SiF6은 류산과 반응하면서 BF3과 SiF4, HF를 발생시킨다.

$$6KBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 = 6KHSO_4 + 8BF_3 \uparrow + 6H_2O$$

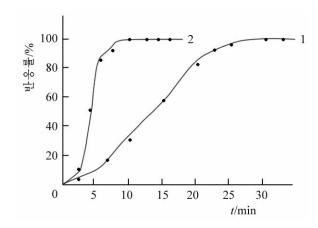
$$K_2SiF_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + SiF_4 \uparrow + 2HF \uparrow$$

반응식에서 보는바와 같이 KBF4속에 K2SiF6이 들어있으면 BF3에 SiF4, HF기체가 불순물

로 포함되게 된다.

특히 HF는 붕소동위체분리에 리용되는 착화합물형성제인 아니졸을 페놀과 크레졸 등으로 분해시키며 이것들은 아니졸보다 BF3과의 결합력이 더 세기때문에 BF3-아니졸착화합물을 분해시켜 BF3기체를 되돌려 리용할 때 회수률을 떨구며 따라서 농축광정에서 10 B의 농축도를 높이는데 부정적영향을 준다.

K₂SiF₆과 류산과의 반응온도가 20, 40, 80℃일 때 시간에 따르는 반응률변화는 그림 1, 2와 같다.



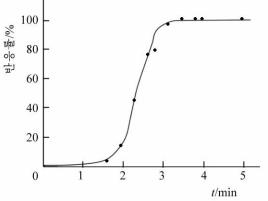


그림 1. 20℃(1)와 40℃(2)에서 시간에 따르는 반응률의 변화

그림 2. 80°C에서 시간에 따르는 반응률변화

그림 1, 2에서 보는바와 같이 K_2SiF_6 과 류산과의 반응속도는 온도가 높아짐에 따라 급격히 빨라진다. 그것은 이 반응이 흡열반응이라는것을 말해준다. 반응초기에 유도기가 있는것은 반응자체특성이 아니라 고체상태의 류산이 액체상태로 넘어간 다음에 반응이 시작되기때문이다.

초기속도법으로 구한 매 온도에서의 평균반응속도(반응한 K₂SiF₆의 량으로 평가)는 20℃에서 0.042mg/s, 40℃에서 0.075mg/s, 80℃에서 1.385mg/s이다.

한편 KBF₄이 류산과 작용하여 BF₃을 발생하는 온도는 180℃이므로 KBF₄을 합성할 때불순물로 포함된 K₂SiF₆을 낮은 온도에서 류산과 작용시켜 먼저 SiF₄과 HF로 분해시킨 다음 온도를 180℃로 올리면 SiF₄과 HF가 포함되지 않은 BF₃기체를 얻을수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

 $K_2 SiF_6$ 과 류산과의 반응은 흡열반응이며 따라서 온도가 높아짐에 따라 반응속도는 빨라진다.

 K_2SiF_6 은 KBF_4 보다 낮은 온도 $(40\sim80^{\circ}C)$ 에서 류산과 반응하므로 SiF_4 과 HF가 포함되지 않은 BF_3 기체를 얻기 위해서는 먼저 낮은 온도에서 류산을 작용시켜 K_2SiF_6 을 분해시켜야 한다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 61, 5, 56, 주체104(2015).
- [2] 리정훈 등; 화학공업전서 5(무기화학공업), 과학백과사전출판사, 531~536, 1982.
- [3] В. А. Зайцев и др.; Хим. пром., 10, 763, 1974.

주체104(2015)년 2월 5일 원고접수

Dissolution Reaction Characteristic of K₂SiF₆ by Sulfuric Acid

Jo Po Haeng

We studied on dissolution and take off K_2SiF_6 existed on KBF₄ as impurities K_2SiF_6 is taken off as dissolution to SiF_4 and HF by reaction with sulfuric acid at $40 \sim 80$ °C much low than existence temperature(180°C) of BF₃.

Reaction of K_2SiF_6 and sulfuric acid is heat adsorption reaction and so reaction rate is rapid according to temperature increase.

Key words: BET, dissolution, K₂SiF₆, SiF₄