

содержание Fe = 0,09 % , Al = 1,95 % и Ti = 59,98 %. По результатам проведения РФА выявлено, что рутилизирующие добавки №3 и №4 в наибольшей степени способствуют получению диоксида титана рутильной формы кристаллической решетки. В опыте №5 добавление Cr₂O₃ и SiO₂ не способствует получению рутильной формы TiO₂.

Список литературы

1. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 9. – С. 13–17.
2. Смирнова В.В. Влияние структуры, свойств и обработки поверхности на сорбционную активность диоксида титана // Современные проблемы науки и образования. 2012. №5; URL: www.science-education.ru/105-6958

ВЫДЕЛЕНИЕ Тi-ПОРОШКА ИЗ СМЕСИ ФТОРИДНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Карелин, А.Н. Страшко, Е.В. Сорокина

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»
e-mail: sorokina_katya92@mail.ru

В результате электролитического выделения порошкообразного титана [1, 2] из расплава фторидных солей образуется катодный осадок, состав основных компонентов которого приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав основных компонентов катодного осадка, образующегося при электролитическом выделении титана

Элемент	Содержание, % мас.
Ti	42,50
LiF	28,75
KF	27,03
NaF	1,72

Для того, чтобы получить чистый титановый порошок, его необходимо отмыть от: фторидных солей электролита (FLiNaK) – LiF, KF, NaF; комплексных титансодержащих солей (образующихся при поглощении тетрафторида титана); микропримесей, вносимых за счет исходного титансодержащего сырья и солей фторидного электролита, а также за счет коррозии материала оборудования.

Для этого необходимо найти и апробировать эффективный способ отмывки титанового осадка, полученного путем электролиза из фторидных расплавов.

Для решения этой задачи были предложены два способа отмывки:

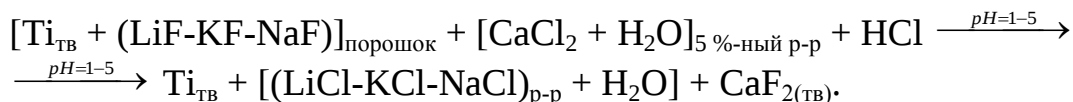
1) растворение предварительно измельченного катодного осадка в неорганических кислотах с последующей фильтрацией, сушкой и упаковкой «кислотная отмывка»;

2) отмывка катодного осадка безводным HF с последующей его регенерацией.

Отмывку электролитических порошков титана *по первому способу* от фторидных солей электролита выполняли по следующей методике.

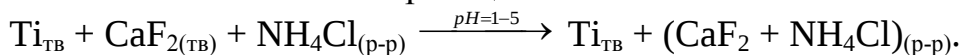
Куски электролитического титана, находящиеся в смеси с фторидным электролитом, механически измельчали на роторной мельнице, а затем тщательно истирали в агатовой ступке. При истирании титаносодержащих порошков они не должны загрязняться дополнительными примесями.

1. Растертый порошок сначала отмывали 5 %-ным раствором хлорида кальция в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10 по реакции:



2. Образовавшуюся пульпу фильтровали на бумажном фильтре через воронку Бюхнера и отделяли осадок.

3. Полученный осадок отмывали от образовавшегося фторида кальция в 30 %-ном растворе хлорида аммония в соляной кислоте в соотношении Т : Ж = 1 : 10 по реакции:



4. Пульпу, образовавшуюся в результате растворения осадка, фильтровали на бумажном фильтре через воронку Бюхнера или декантацией отделяли осадок.

5. Осадок титана с примесями солей промывали еще 2 раза по вышеприведенной методике (п.п. 1-4).

6. Затем полученный титаносодержащий осадок промывали в 15-17 %-ном растворе HCl, затем деионизированной водой до нейтрального pH, а пульпу отфильтровывали или разделяли декантацией. Порошок Ti высушивали при 80-90 °C.

7. Отбирали пробу и герметично упаковывали ее в заранее подготовленный контейнер (пробирку, бюкс или полиэтиленовый пакет).

Предложенная методика была опробована в лабораторных условиях. Потери титана при отмывке не превысили 0,5 %. Это обусловлено особенностями проведения процесса отмывки, при которых фторидные соли электролита хорошо растворяются в неорганических кислотах, а титановый порошок практически нерастворим в них.

При проведении отмывки порошков титана от электролита установлено, что образующиеся суспензии практически не фильтруются, а при центрифугировании увеличивается трудоемкость отделения осадка от

раствора и происходит потеря значительной части осадка при его снятии с поверхности пробирки, в которой происходит центрифугирование. Поэтому, в основном, порошок и раствор разделяли методом декантации (отстаивания). Этим также объясняется низкий выход порошка титана в процессе отмывки.

В ходе отработки режимов отмывки также установлено, что из-за большой твердости титанового порошка происходит сильное истирание термостойких стаканов и загрязнение порошков титана примесями. В частности стаканы из стекла “Пирекс” содержат до 12 % мас. V_2O_5 и другие примеси. Для того, чтобы такого загрязнения не происходило все стаканы из термостойкого стекла были заменены на кварцевые стаканы.

Показано, что содержание примесей в полученном по фторидной технологии и отмытом кислотным способом титановом порошке значительно меньше, чем в титановой губке, синтезированной методом Кролла. В процессе электролиза использовались различные материалы электродов: сталь-3, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, никель НП-2, титан ТГ-90, графит и др. Электролитический порошок титана, в котором содержание примесей было минимальным, получен при использовании катодов из титана марки ТГ-90. Причина этого состоит в том, что при использовании катодов из титана исключена возможность механического загрязнения синтезированного титанового порошка пленками из материала катода.

Несмотря на то, что при «кислотной» отмывке качество получаемых титановых порошков высокое, однако для такой отмывки необходимы значительные количества химических реагентов, которые невозможно регенерировать и вернуть в процесс отмывки. Поэтому «кислотный» способ отмывки может использоваться в лабораторных условиях для получения опытных партий титанового порошка.

Для проведения отмывки в промышленных условиях необходим *принципиально новый метод*, позволяющий провести регенерацию используемого реагента и таким образом минимизировать количество отходов, а также снизить себестоимость титанового порошка.

В связи с тем, что катодный осадок после проведения процесса электролиза состоит из фторидных солей электролита (FLiNaK) в смеси с титановым порошком, то следует ожидать, что наилучшим растворителем этих солей является безводный HF . Для NaF и KF существуют диаграммы плавкости $\text{MeF} \cdot x\text{HF}$ ($\text{Me} - \text{Na, K}$) изображенные на рис. 3 и 4 [3, 4].

Образование $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ наблюдается в широкой области температур (20-250 °С) при условии, что давление HF в исходном газе выше равновесного давления HF над $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ при выбранной температуре. Чаще всего процесс проводят при 100 °С в соответствии с уравнением:



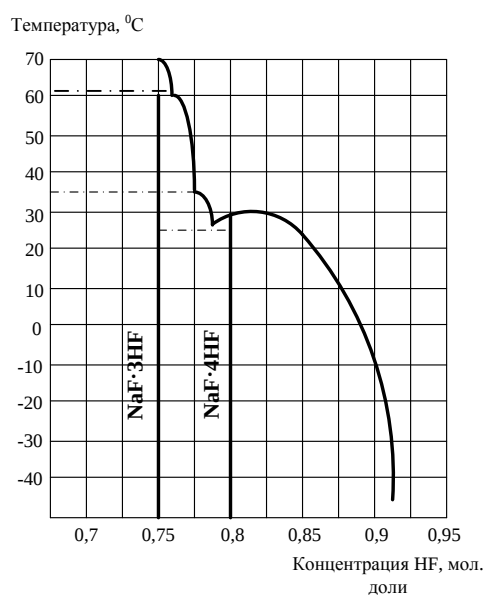


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы NaF-HF

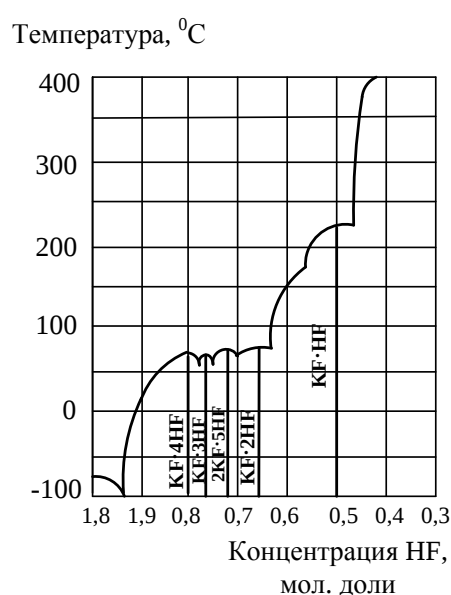


Рис. 4. Диаграмма плавкости двойной системы KF-HF (диаграмма Кэди)

Давление паров HF над расплавом KF·HF определяется соотношением KF и KF·HF над твердым KF·HF, но оно не зависит от степени его разложения. При 206-327 °C давление HF над твердым KF·HF значительно ниже, чем над NaF·HF в тех же условиях. Поэтому KF является более эффективным поглотителем HF, чем NaF.

Растворимость LiF, NaF и KF в безводном HF приведена на рис. 5, 6 и 7 [5].

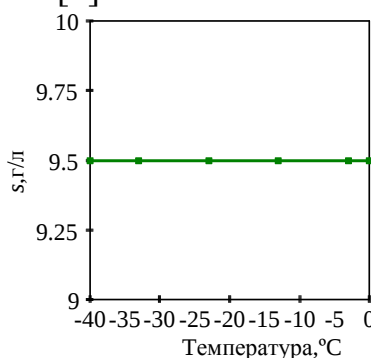


Рис. 5. Растворимость LiF в HF

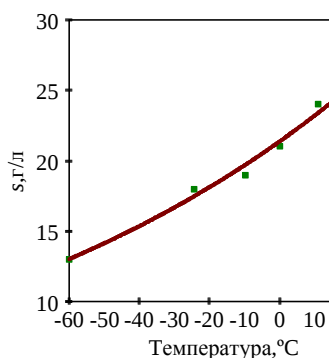


Рис. 6. Растворимость NaF в HF

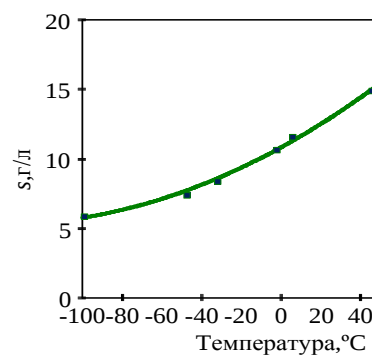
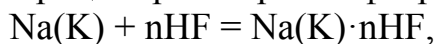


Рис. 7. Растворимость KF в HF

Отмывку катодного осадка безводным HF проводили при (-20 °C), при этой температуре давление паров HF составляет примерно 3-5 %.

Процесс растворения фторидов K и Na протекает по реакции:



где n – количество молей HF в зависимости от температуры процесса.

Титановый порошок, полученный в процессе отмывки безводным HF, удовлетворяет требованиям ГОСТ 17746-96 к содержанию примесей в титане в марки ТГ-90 [6].

Список литературы

1. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Исследование процесса фторирования рутилового концентрата. // Цветные металлы. – 2012. – № 1. – С. 38-42.
2. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н., Дубровин А.В. Синтез высокочистых титановых порошков электролитическим методом из фторидных расплавов. // Цветные металлы. – 2012. – № 7. – С. 68-72.
3. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975. – 240 с.
4. Галкин Н.П. и др. Химия и технология фтористых соединений урана / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Госатомиздат, 1961. – 348 с.
5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости, Т. 1. Бинарные системы. Кн. 2. – М.-Л.: издательство Академии наук СССР, 1962. – 1961 с.
6. ГОСТ 17746-96. Титан губчатый. Технические условия.
<http://standartgost.ru/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2%2017746-96>.

**ТЕЛОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА: РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ,
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА.**

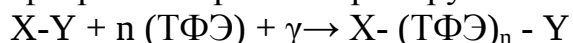
Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куц, В.М. Бузник

ФГБУП Институт проблем химической физики РАН,

142432, г. Черноголовка, Московская обл. пр. ак. Семенова, д.1, Россия

E-mail: kir@icp.ac.ru

Синтез фтортеломеров – одно из направлений фторполимерной химии, предполагающее использование растворных технологий в применении фторполимерных материалов. Радиационное облучение растворов тетрафторэтилена (ТФЭ) в различных растворителях (Х-У) при комнатной температуре приводит к образованию растворов низкомолекулярных фторполимеров контролируемого состава:



В качестве растворителей (телогенов), выполняющих роль передатчика цепи, в данной работе использованы ацетон, этилацетат, фреоны, галогензамещенные углеводороды и бензолы. Получены новые теломеры ТФЭ с концевыми группами (Х,У): C₄H₉, C₄H₈Cl, CH₂Cl, CHCl₂, Cl, H, CH₃, COCH₃, CH₂COCH₃, Br, C₆H₅, C₆F₅, CF₃CCl₂ и длиной цепи **n**, которая существенно зависит от исходной концентрации ТФЭ, его растворимости в растворителе и составляет от нескольких до сотен звеньев ТФЭ. Они представляют собой коллоидные растворы, которые разбавляются растворителем до необходимой концентрации, что позволяет использовать традиционные жидкофазные технологии.

Изучение кинетики процесса позволило оценить эффективность процесса в зависимости от условий проведения реакции (выбор растворителя, концентрация ТФЭ, доза облучения). Наиболее эффективно реакция протекает во фторированных растворителях (фреоны, фторированные спирты), далее следуют галогензамещенные