

Рис. 1. Зависимость степени испарения воды из ГДТ от времени при различной температуре: А – без добавления рутилизирующей добавки; В – с добавлением рутилизирующей добавки

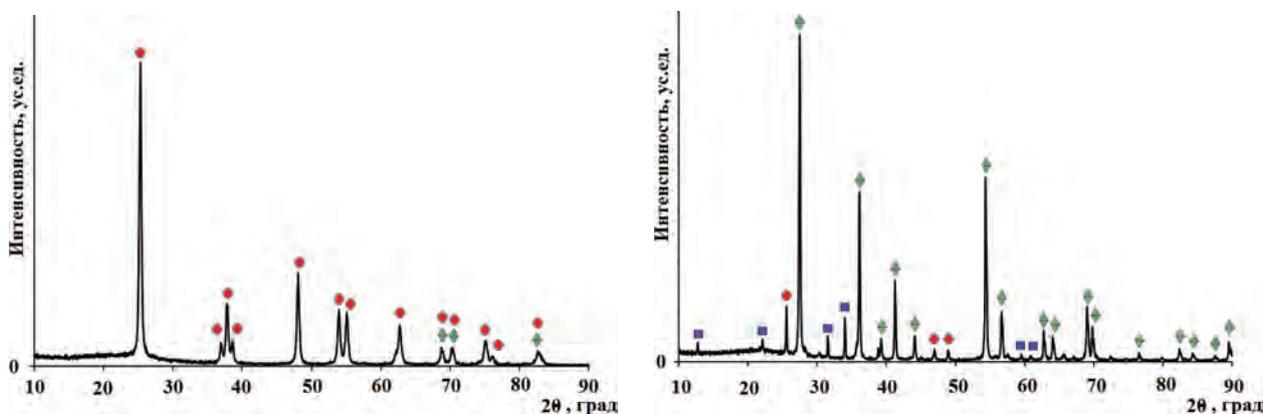


Рис. 2. Рентгенограммы образцов без (I) и с (II) добавлением рутилизирующей добавки: \blacklozenge – TiO_2 (рутил), \bullet – TiO_2 (анатаз), \blacksquare – Zn_2SiO_4 (виллемит)

можно определить по формуле:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 2,4 \cdot \exp\left(-\frac{1107,8}{R \cdot T}\right) \cdot t \right)^3$$

Процесс протекает в внутри диффузионной области реагирования и лимитируется диффузией продуктов реакции в порах. Способ интенсификации процесса – организация перемешивания.

Образцы, полученные после термообработ-

ки, исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S. Результаты исследованных образцов показали, что в результате термообработки происходит перекристаллизация анатазной формы в рутильную.

Введение рутилизирующей добавки в ГДТ снижает температуру термообработки и способствует образованию рутильных центров кристаллизации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДА АММОНИЯ НА PH РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ

Т.И. Лемешенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, til1@tpu.ru.

Редкоземельные элементы (РЗЭ), а также скандий и иттрий используют в самых разных областях современной техники – в радиоэлек-

тронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии и т.д. Поэтому в мире имеет-

ся устойчивый рост производства и потребления РЗЭ. С целью их удешевления осуществляется развитие традиционных и поиск новых технологических схем переработки сырья, содержащего РЗЭ.

Хлорид аммония (NH_4Cl) при нормальных условиях является не токсичным соединением, его удобно использовать в качестве носителя аммиака и хлорид-иона [1–5]. При пропускании паров, образовавшихся в результате разложения NH_4Cl , над расплавом соединений металлов, протекает реакция хлорирования. В работе [1] NH_4Cl использовали для хлорирования оксидов церия и лантана методом твердофазного спекания. Хлорирование соединений РЗЭ осуществляли в интервале температур от 200 до 350 °С в избытке NH_4Cl от 3 до 12 моль. Хлорирование оксидов церия и лантана протекает по следующим реакциям:



После получения хлоридов РЗЭ их отделяют от непрореагировавших оксидов растворением в воде, в которой растворяются как хлориды РЗЭ, так и NH_4Cl . В результате получают водные растворы, содержащие хлориды РЗЭ и NH_4Cl . Физико-химические исследования растворов хлоридов РЗЭ в присутствии NH_4Cl в литературе не описаны. В то же время исследование поведения при совместном присутствии хлоридов РЗЭ и аммония в водных растворах представляет интерес для выяснения возможности образования комплексных соединений при технологической переработке редкоземельного сырья.

Таким образом, целью данной работы было изучение рН растворов хлорида лантана и церия в присутствии хлорида аммония при различных концентрациях.

Значение рН растворов хлоридов определяли с помощью рН-метра «inoLab 740» с использованием комбинированного рН-электрода «Sentix 81».

В ходе данного исследования, были проведены опыты, в каждом из которых получали ряд смесей с постоянной концентрацией хлорида лантана или церия и с различной концентрацией

NH_4Cl .

В первом опыте брали 0,25 г хлорида La или Ce, затем добавляли NH_4Cl от 0,1 г до 15 г. Полученную смесь хлоридов аммония и лантана (церия) растворяли в 50 мл воды и проводили измерение рН.

В последующих опытах концентрацию хлорида La или Ce повышали от 0,5 до 2,5 г, далее добавляли хлорид аммония в том же диапазоне концентраций, перемешивали и измеряли рН растворов хлоридов.

Исследования показали, что с увеличением концентрации хлорида аммония значения рН растворов хлоридов снижается. Уменьшение в зависимости от содержания хлорида аммония, а также содержания лантана (церия) составляет от 0,62 до 1,09 единиц. Это можно объяснить, учитывая, что при растворении NH_4Cl образуется катион гидроксония H_3O^+ , который является носителем кислотности, а также образуется слабое основание – гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакции образования ионов выглядят следующим образом:



Согласно уравнениям 3 и 4 увеличение концентрации NH_4Cl должно приводить к накоплению ионов гидроксония и снижению значений рН раствора, что наблюдается экспериментально.

Также проводились опыты по измерению рН растворов хлоридов La и Ce при их различной концентрации без участия хлорида аммония. Уменьшение в зависимости от содержания лантана или церия составляет 0,521 и 0,664 единиц. Методика проведения таких опытов не отличалась от предыдущих. Диапазон концентраций хлоридов лантана и церия в воде составлял от 0,25 до 15 г в 50 мл.

Было установлено, что с увеличением концентрации хлоридов La и Ce в объеме наблюдается малое снижение значений рН растворов хлоридов La и Ce. Введение хлорида аммония помогает значительно снизить значение рН растворов хлоридов La и Ce.

Список литературы

1. Wen-zhong S., Xin Z., Yong-he Z., Jing-yan W., Guo-cai Z. // *Chinese Journal of Process Engineering*, 2005. – №5. – С.23–28.
2. Большаков К.А. *Технология редких и рассеянных элементов.* – М.: Высшая школа, 1969. – Т.2. – 640с.

3. Na Ègele A., Gibson K., Glaser J., Meyer H.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999.– Vol.625.– С.1940–1943.
4. Zhang Z., Lu X., Yang S., Pan F. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012.– Vol.51.– 9713–9718.
5. Перетрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П. // *Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева*, 1999.– №2.– С.228–236.

ФТОРОАММОНИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

М.С. Лесникова, И.В. Петлин

Научный руководитель – к.т.н., ассистент И.В. Петлин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ritalesni@mail.ru

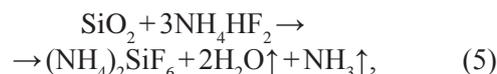
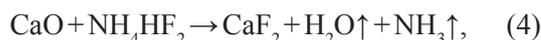
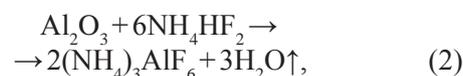
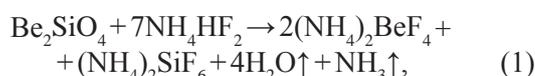
Основными природными бериллийсодержащими минералами являются берилл (и его разновидности – изумруд, аквамарин, гелиодор и т.д.) ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$), фенакит (Be_2SiO_4), берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ и гельвин $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$ [1].

На территории Российской Федерации расположено уникальное Ермаковское месторождение, отличающееся высоким содержанием бериллия (более 1%) и большим количеством бериллиевых минералов. Это единственное в России месторождение бериллия, пригодное для рентабельного освоения, характеризующееся благоприятными горнотехническими, гидрогеологическими условиями, легкостью обогащения руд и переработки концентратов, а также нахождением месторождения в легкодоступном Кижингинском районе Республики Бурятия [2].

Предложен фтораммонийный способ переработки флюорит-фенакит-берtrandитовых руд Ермаковского месторождения с помощью гидрофторида аммония. Фенакит-берtrandитовый концентрат, содержащий до 4 % мас. бериллия получают методами флотационного обогащения. Основа руды – флюорит, не реагирует с гидрофторидом аммония, поэтому отпадает необходимость в идеальном флотационном разделении фенакит-берtrandитового и флюоритового концентратов. После реагирования фтораммонийные соединения бериллия переходят в раствор при водном выщелачивании, а флюорит остаётся в осадке. Основными стадиями технологии переработки бериллийсодержащего сырья по фтораммонийной схеме являются:

1. Сплавление концентрата с гидрофторидом аммония (NH_4HF_2). Взаимодействие основных компонентов концентрата с гидрофторидом аммония протекает по следующим уравнениям

реакций [3]:



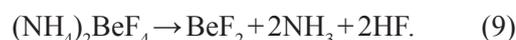
2. Водное выщелачивание спека. При обработке фторированного продукта водой, в раствор переходят соединения бериллия, кремния, железа, частично алюминия, в твердой фазе остаются фториды кальция и алюминия.

3. Осадительная очистка раствора тетрафторобериллата аммония от примесей. Бериллий остается в растворе в виде BeF_4^{2-} – иона, а примеси (основной примесью является кремний) выпадают в осадок в результате гидролиза по следующим реакциям:



4. Упарка раствора для получения кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

5. Термическое разложение тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия (BeF_2) по следующему уравнению реакции:



6. Магнийтермическое восстановление