

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНА ИЗ ЕГО ГЕКСАФТОРИДА

А.С. Зайцева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asz36@tpu.ru

Известно, что селен (Se) природного состава состоит из смеси шести стабильных изотопов: ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se , ^{82}Se средняя относительная распространенность в природной смеси которых соответственно равна: 0,87%, 9,02%, 7,58%, 23,52%, 49,82%, 9,19%.

Изотопы Se применяются в биологии и медицине, технике, ядерно-физических исследованиях, также являются стартовым материалом для получения радиоактивных изотопов.

В мире современных технологий существуют различные методы разделения стабильных изотопов высокой изотопной чистоты. Наибольшее распространение получили такие методы разделения изотопов как электромагнитное разделение, газовая диффузия и основной промышленный метод разделения в России – центрифужное разделение.

Для разделения изотопов Se в качестве рабочего вещества в центрифужной технологии используется легколетучее и термостабильное соединение – гексафторид селена (SeF_6). Можно считать, что у центрифужного метода нет в настоящее время другого промышленного метода разделения изотопов Se, который мог бы ему составить конкуренцию.

Целью данной работы было составить технологическую последовательность получения Se из SeF_6 .

В экспериментальной работе использовали отвалный SeF_6 , предоставленный АО «Сибирский Химический Комбинат». Все используемые химические реагенты были химически чистые.

Известны способы получения элементарного Se из газообразного SeF_6 путем его восстановления щелочными металлами (калием при 60 °С, натрием, литием при 500 °С), сурьмой при 100 °С, мышьяком при 180 °С, кремнием при 250 °С. Недостатком известных способов является необходимость ведения процесса при высоких температурах, что усложняет аппаратное оформление процесса, приводит к загрязнению восстановленного Se металлом-восстановителем и продуктами коррозии материала реактора, от которых требуется дополнительная очистка, что снижает выход целевого продукта – Se вы-

сокой чистоты.

В нашей работе для получения Se использовали гидразин гидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в качестве восстановителя SeF_6 в кислой среде. Восстановление SeF_6 с использованием $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает по общему уравнению 1.

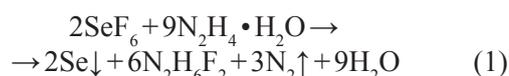


Схема получения Se из SeF_6 включает стадии перекомденсации SeF_6 из транспортировочной емкости в химический реактор, реакции восстановления при нагревании и перемешивании компонентов смеси, фильтрации, промывки и сушки Se.

Полученный таким образом Se является недостаточно чистым и содержит еще некоторое количество примесей. Его химическая чистота составляет 98–99%. Поэтому, для получения химически чистого селена, его подвергали трехкратной дистилляции в вакууме.

Рентгенофазовый анализ, который проводился на дифрактометре D8 Discover (CuK α -излучение), показал, что полученный Se имеет гексагональную модификацию.

Содержание примесей в элементарном Se анализировали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Q (Thermo Scientific). Результаты количественного химического анализа примесей приведены в таблице 1. Содержание основного вещества Se составляет не менее 99,5%.

Таблица 1. Содержание примесей в элементарном Se

Определяемый элемент	Содержание, ppm
Ca	19±4
Co	<0,03
Cu	1,4±0,1
Fe	<7
Mn	0,24±0,02
Mo	<0,1
Ni	16±4
Pb	0,8±0,05
Sn	<0,08
Zn	4,4±0,4

Полученный рассмотренным способом Se имеет химическую чистоту не менее 99,5%. Выход Se составляет не менее 97%.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ

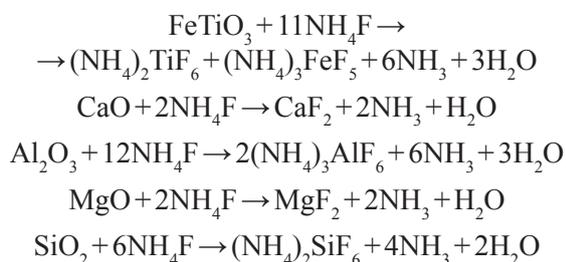
С.О. Закроев, А.А. Смороков

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

В настоящее время большой интерес в химической технологии представляет фтораммонийный способ переработки руд, позволяющий провести комплексную переработку руд с конечным продуктом высокого качества. В настоящее время известны методы получения высокочистых оксидов вольфрама, циркония и кремния, использующие фторид аммония, а также метод получения диоксида титана технической чистоты.

Известна технология получения технического чистого оксида титана посредством сублимации фторированного продукта, полученного после спекания ильменитового сырья с смесью фторидов аммония [1].



Полученный гексофтортитан аммония (ГФТА) выделяется сублимацией, однако пред-

варительно отгоняется гексофторсиликат аммония (ГФСА). Выход титана в процессе сублимации достигает 90% [2]. При этом конечный продукт загрязняется железом, а полученный после прокалки или гидрометаллургической перечистки диоксид титана не подходит для использования в лакокрасочной промышленности.

Для увеличения чистоты и выхода конечного продукта необходимо изучить условия осаждения различных элементов. Фторидные комплексы растворялись в насыщенном растворе фторида аммония, а затем осаждались при различных рН.

Наиболее полное осаждение железа наблюдается при рН=7,5, наиболее полное осаждение титана наблюдается при рН=10. Предлагается организовать процесс в две стадии: стадию осаждения железа и стадию осаждения титана.

По итогам работы предлагаются дробное осаждение – первая стадия при рН=6–7 для осаждения примесей, вторая при рН=10 для осаждения титана. После фильтрации твердая фаза прокаливается для получения технического диоксида титана, жидкая фаза отправляется на регенерацию раствора фторида аммония.

Таблица 1. Концентрация различных элементов в растворе при разных рН мг/л

рН	Ti	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Mn
7,5	27474	0	0	2106	349	1062,6	0
8	22500	1375	700	2100	343	1062	3800
9	7500	100	0	2100	346	1061,9	3960
10	5903	10	0	2067	359	712,5	3530

Список литературы

1. Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита / Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Химическая промышленность сегодня, 2007.– №9.– С.13–17.
2. Андреев А.А. Разработка фторидной технологии получения пигментного диоксида ти-