

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА АММОНИЯ

А.С. Федин, Ф.А. Ворошилов*, А.С. Кантаев*, О.А. Ожерельев

Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»

*Томский политехнический университет

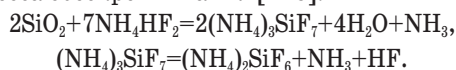
E-mail: fedinas@sibmail.com

Исследованы термические свойства очищенного гексафторосиликата аммония, полученного по безводной фтораммонийной схеме. Методом термогравиметрии изучены стадии сублимации в интервале температур 20...500 °С. Изучены закономерности влияния скорости нагрева образца и геометрии испарителя на температурный режим нагрева и сублимации гексафторосиликата аммония. Предложены возможные варианты совершенствования оборудования для повышения эффективности нагрева и испарения.

Ключевые слова:

Гексафторосиликат аммония, сублимационная очистка, технологические свойства, температура сублимации.

Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (ГФСА) является продуктом взаимодействия диоксида кремния SiO_2 с гидродифторидом аммония NH_4HF_2 , что первоначально и определяло изучение свойств ГФСА для организации его удаления из технологической схемы при фтораммонийном вскрытии кварцсодержащих руд, то есть для осуществления процесса обескремнивания [1–5]:



Вместе с этим в публикации [6] рассматривался вариант использования ГФСА для последующего получения особо чистого диоксида кремния с содержанием примесей менее 0,001 мас. %, который далее можно применять для карботермического производства «солнечного кремния». Достижение такого уровня чистоты диоксида кремния предлагалось осуществлять через предварительную многоступенчатую сублимационную очистку ГФСА.

Целью настоящих исследований является изучение закономерностей процесса сублимации ГФСА для повышения его эффективности, а также для совершенствования сублимационного оборудования. Для достижения данной цели в статье рассматриваются результаты исследований стадий процесса его сублимации, а также зависимостей температурного режима сублимации от скорости нагрева и геометрии испарителя.

В качестве исследуемого образца был взят синтезированный ГФСА, полученный по безводной фтораммонийной схеме и очищенный от примесей многоступенчатой сублимационной очисткой.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что данный ГФСА является смесью соединений с основой из непосредственно гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с примесями пента- и гексафторосиликатов NH_4SiF_5 и $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, а также представляет собой смесь аллотропических модификаций:

- ~97 мас. % – α - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с кубической кристаллической решеткой (криптогалит), термически стабильная модификация;
- ~3 мас. % – β - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с гексагональной кристаллической решеткой (барарит), термически метастабильная модификация.

Методом масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой было определено содержание примесей в очищенном ГФСА, не превышающее 0,015 мас. %, табл. 1.

Таблица 1. Химический состав гексафторосиликата аммония, мас. %

Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	Содержание примесей					
	Общее	B	P	K	Cr	Ti
>99,985	<0,015	0,001	0,006	<0,001	<0,001	0,004

Для изучения закономерностей процесса сублимации ГФСА, а также зависимостей температурного режима его сублимации от скорости нагрева и геометрии испарителя были применены термические методы анализа с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q600 (рис. 1). В качестве эталона в экспериментах использовался оксид алюминия, при этом печь продувалась аргоном. Эксперименты проводились при постоянном давлении (1 атм) и в интервале температур 20...500 °С. На рис. 2 приведена схема нагрева образца ГФСА.

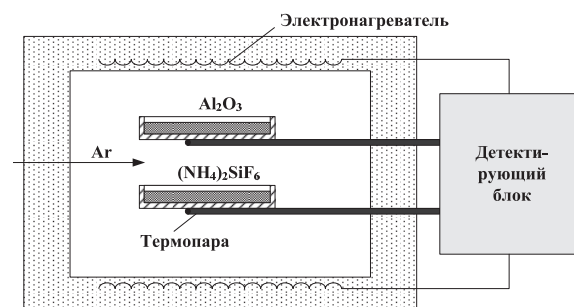


Рис. 1. Схема исследовательской установки с использованием анализатора SDT Q600

Для изучения зависимостей были взяты 3 типа нестандартных цилиндрических тиглей, которые с учетом заполнения отражали конструктивные особенности испарителей и представляли собой подобию тарелки, стакана и вертикального цилиндра (табл. 2).

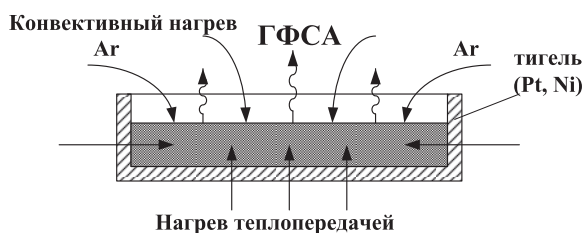


Рис. 2. Схема нагрева образца ГФСА

Таблица 2. Параметры используемых нестандартных тиглей

Тип тигля	Материал	Масса навески, мг	Внутренний диаметр, d, мм	Высота, мм	
				внутренняя, H	заполнения ГФСА, h
Тарелка	Pt	16,35...22,44	6,00	3,40	0,91...1,24
Стакан	Ni	12,83...17,78	4,00	2,40	1,60...2,21
Вертикальный цилиндр	Ni	9,32...10,30	2,00	8,50	4,64...5,13

На рис. 3 и 4 приведены примеры результатов синхронного (ТГА-ДТА) термического анализа ГФСА для экспериментов, проведенных при разных условиях.

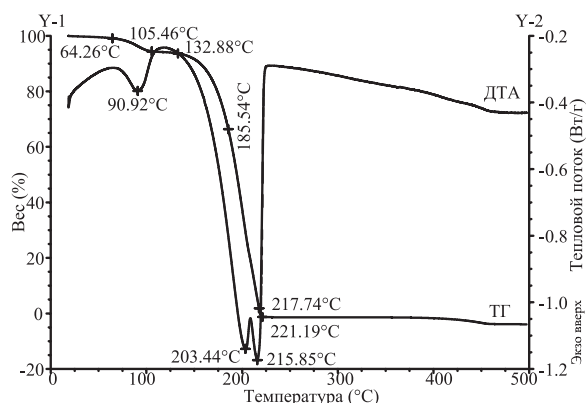


Рис. 3. Синхронный (ТГА-ДТА) термический анализ гексафторосиликата аммония с использованием платинового тигля $d=6$ мм и скоростью нагрева 1 °С/мин

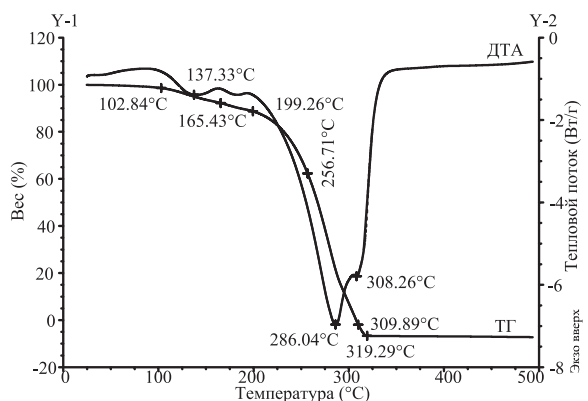


Рис. 4. Синхронный (ТГА-ДТА) термический анализ гексафторосиликата аммония с использованием никелевого тигля $d=2$ мм и скоростью нагрева 10 °С/мин

Анализ результатов синхронного (ТГА-ДТА) термического анализа ГФСА показал:

- температурный режим процесса сублимации ГФСА существенно зависит от условий проведения эксперимента, например, интервал температур окончания сублимации в проведенных экспериментах составил $219,79...319,29$ °С;
- графики ТГ, несмотря на различные радиусы кривизны отдельных пиков, имеют общую типологию, благодаря чему могут быть использованы для проведения сравнительного анализа;
- графики ДТА имеют разную пиковую типологию, а также весьма существенный разбег в размерах теплового потока, что затрудняет их сравнительный анализ без предварительного проведения дифференциального расчленения математическим моделированием, а также без детального изучения механизма фазового перехода.

Для упрощения в настоящих исследованиях было решено не рассматривать графики ДТА и ограничиться анализом термогравиметрических зависимостей.

На рис. 5 приведен типичный график ТГ. Как показано на рис. 5, для проведения анализа закономерностей сублимации полученные зависимости были условно разбиты на 7 участков (зон), а также было выделено 6 характеристических точек, которые обозначают конец предыдущего и начало последующего участков.

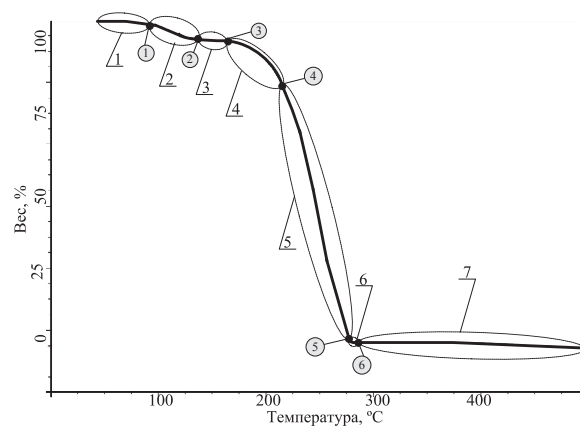


Рис. 5. Осредненный график термогравиметрического анализа гексафторосиликата аммония. Участки (зоны): 1) начального нагрева; 2) предвозгонки (десорбции); 3) вторая зона нагрева; 4) начальная зона сублимации; 5) интенсивной сублимации; 6) окончания сублимации; 7) перегрева. Характеристические точки: 1) начала десорбции; 2) окончания десорбции; 3) начала сублимации; 4) начала интенсивной сублимации; 5) пограничная точка сублимации; 6) завершения сублимации

Были использованы следующие обязательные критерии для выделения характеристических точек:

- 1 геометрический: характеристической точке на участке кривой ТГ соответствует место с минимальным значением радиуса кривизны;

- 2 геометрический: характеристической точкой на участке кривой ТГ является точка, угол между касательной и кривой в которой имеет максимум;
- математический: характеристической точке на участке кривой ТГ отвечает точка, в которой изменяется знак второй производной функции $m=f(T)$;
- физико-химический: характеристическая точка на участке кривой ТГ показывает место, в котором либо предположительно меняется основной процесс, определяющий изменение массы (десорбция, сублимация и т. д.), либо происходит его интенсификация.

Детальный анализ кривых ТГ дал следующие результаты:

- на участке начального нагрева (зона 1) наблюдался рост температуры образца практически без изменения массы образца и сублимировалось 0,26...1,42 мас. %;
- на участке предвозгонки (десорбции) (зона 2) предположительно происходила сублимация летучих примесей, а также десорбция аммиака и других сорбированных газов, сублимировалось 2,40...6,35 мас. %;
- во второй зоне нагрева (зона 3), так же как и в зоне начального нагрева, происходил рост температуры образца практически без изменения массы образца, при этом сублимировалось 0,49...3,52 мас. %;
- начальная зона сублимации (зона 4) характеризовалась непропорциональным ростом сублимирующейся части образца при повышении температуры, и сублимировалось 24,75...28,63 мас. %;
- в зоне интенсивной сублимации (зона 5), напротив, рост сублимирующейся части образца при повышении температуры носил ярко выраженный прямо пропорциональный характер и сублимировалось 62,70...71,17 мас. %;
- в пограничной точке сублимации (точка 5) от первоначального количества образца ГФСА оставалось 1,13...3,94 мас. %, а в точке завершения сублимации – на уровне нижнего предела определения весов, что также подтверждало высокую чистоту исследуемых образцов.

Поскольку при изучении механизма процесса сублимации ГФСА были выявлены прямые зависимости между температурным режимом сублимации и скоростью нагрева образца, а также геометрией испарителя, было решено внимательнее изучить данные закономерности.

Для проведения исследования зависимости температурного режима сублимации ГФСА от скорости нагрева, нагрев образца проводился в разных тиглях при кратных скоростях нагрева V_n (1, 3 и 10 °С/мин), при этом минимизировался разброс по высоте заполнения тигля. На рис. 6 и 7 показаны графики изменения температуры в характеристических точках при сублимации ГФСА для экспериментов с использованием платинового тигля $d=6$ мм и никелевого тигля $d=2$ мм.

В результате анализа полученных экспериментальных данных установлено:

- с увеличением скорости нагрева ГФСА растет и температура всех выделенных участков и характеристических точек, например, при скорости нагрева 1 °С/мин сублимация ГФСА началась при температурах 125,63...146,60 °С, при скорости нагрева 3 °С/мин – 147,29...169,71 °С, а при скорости нагрева 10 °С/мин – 170,22...199,26 °С;
- при увеличении скорости нагрева на 1 °С/мин приращение температуры в характеристических точках $\Delta T/\Delta V_n$ составляет $5,56 \pm 0,36$ °С.

Данная зависимость, вероятно, связана с неравномерностью внутреннего прогрева образцов, которая является следствием весьма низкой теплопроводности и температуропроводности, а также большой теплоемкости и термического сопротивления ГФСА.

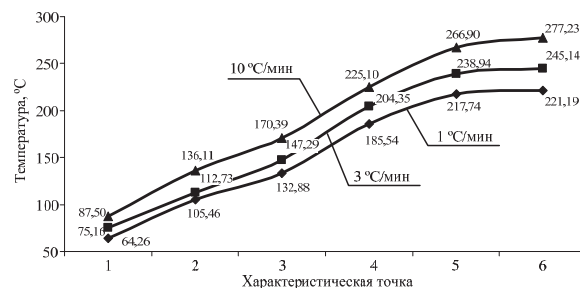


Рис. 6. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония и использовании платинового тигля $d=6$ мм

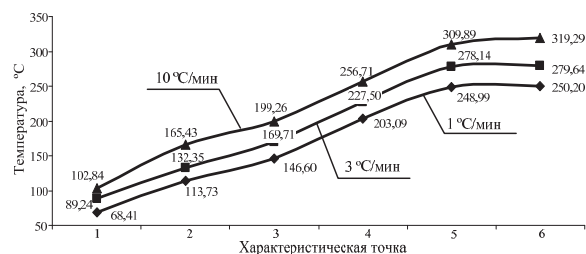


Рис. 7. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония и использовании никелевого тигля $d=2$ мм

Для изучения зависимости температурного режима сублимации от высоты слоя образца h и от геометрии испарителя F эксперименты проводились в разных тиглях с неодинаковым уровнем их заполнения ГФСА, при этом эксперименты группировались по скоростям нагрева (1, 3 и 10 °С/мин). На рис. 8 и 9 приведены графики изменения температуры в характеристических точках при сублимации ГФСА при скорости нагрева 1 и 10 °С/мин.

Проведение этих экспериментов сопровождалось рядом затруднений (в том числе для оценки влияния геометрии требовалось обеспечить одинаковый уровень заполнения тиглей, что при таких малых насыпках практически невозможно), это не позволило в полной мере произвести однозначную количественную дифференциацию влияния дан-

ных факторов между собой. Однако в результате анализа полученных экспериментальных данных было установлено:

- несмотря на то, что с увеличением высоты слоя образца ГФСА также растет и температура всех выделенных участков и характеристических точек, данная зависимость значительно менее выражена по сравнению с зависимостью от скорости нагрева, что позволяет при проведении оценочных расчетов пренебречь зависимостью $T=f(h)$;
- из трех рассмотренных вариантов форм испарителей (тарелка, стакан и вертикальный цилиндр) наиболее эффективным показал себя испаритель-тарелка, в котором сублимация ГФСА протекала при более низких температурах, тем не менее, в большинстве экспериментов испаритель-стакан ему практически не уступал.

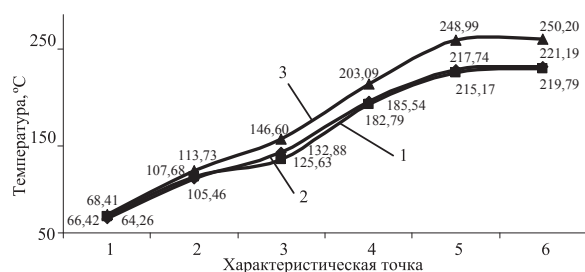


Рис. 8. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония при $V_n=1$ °C/мин: 1) платиновый тигель $d=6$ мм и $h=1,242$ мм; 2) никелевый тигель $d=4$ мм и $h=1,597$ мм; 3) никелевый тигель $d=2$ мм и $h=4,871$ мм

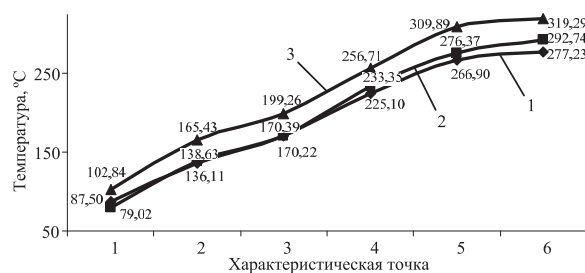


Рис. 9. Изменение температуры в характеристических точках при сублимации гексафторосиликата аммония при $V_n=10$ °C/мин: 1) платиновый тигель $d=6$ мм и $h=0,905$ мм; 2) никелевый тигель $d=4$ мм и $h=2,214$ мм; 3) никелевый тигель $d=2$ мм и $h=5,131$ мм

Сравнительный анализ рассмотренных зависимостей позволяет утверждать, что на всем протяжении сублимации ГФСА лимитирующими про-

цессами будут теплопередача и внутренний прогрев порошка. При этом процессы, связанные с массопереносом сублимирующегося ГФСА (диффузия паров, аэродинамическое сопротивление порошка, внутренняя десублимация и др.), практически не сказываются на эффективности сублимации.

Таким образом, при проектировании сублимационного оборудования для ГФСА следует особое внимание уделить равномерности прогрева порошка, для чего либо необходимо максимизировать удельную площадь нагрева ГФСА, либо в конструкции сублиматора предусмотреть элементы, позволяющие повысить продуктивность внутреннего прогрева. Кроме того, для повышения эффективности нагрева порошка целесообразно осуществлять с наименьшей скоростью, что не только позволит проводить процесс при значительно более низких температурах и снизить энергозатраты, но и повысить эффективность очистки ГФСА от труднорастворимых примесей. В свою очередь выбор типа испарителя (тарелка или стакан) носит непринципиальный характер и определяется исходя из критериев целесообразности (например, упрощение или унификация оборудования), а также конструктивных особенностей аппарата.

Полученные данные будут использованы для проведения математического моделирования процесса сублимации ГФСА с целью количественного определения влияния каждого из факторов и внесения соответствующих уточнений в методику расчета и проектирования сублимационного оборудования для очистки ГФСА, а также для дополнения существующей физико-химической модели сублимационной очистки фторидов [7–9].

Выводы

В результате проведения исследований сублимации ГФСА установлено:

1. Сублимация ГФСА протекает через несколько участков, отвечающих за предварительный нагрев, десорбцию аммиака, возгонку фторида. На всех участках лимитирующими являются теплопередача от стенки испарителя и внутренний прогрев порошка. При этом процессы, связанные с массопереносом сублимирующегося ГФСА (диффузия паров, аэродинамическое сопротивление порошка, внутренняя десублимация и др.), практически не сказываются на эффективности сублимации.
2. Выбор температурного режима процесса сублимации в значительной степени зависит от скорости нагрева порошка и в меньшей – от высоты слоя ГФСА и геометрии испарителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Овсянникова А.А., Масленникова И.Г. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1248–1251.
2. Андреев В.А., Буйновский А.С., Андреев А.А., Дьяченко А.Н. Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 30–34.
3. Демьянова Л.П., Буйновский А.С., Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н. Рациональная переработка кварцосодержащего сырья фторидным способом // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 77–81.
4. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Марусова Е.Ю. Термические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 1943–1947.
5. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Химические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – № 2. – С. 192–196.
6. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
7. Буйновский А.С., Софронов В.Л. Очистка веществ методом сублимации и десублимации. – Томск: Изд-во ТПИ им. С.М. Кирова, 1989. – 94 с.
8. Ожерельев О.А., Федин А.С. Физико-химическая модель сублимационной очистки фторидов Zr, Hf, Ti от примесей 3d-переходных металлов и её приложения. – Северск: Изд-во СГТИ, 2004. – 120 с.
9. Ozhereliev O.A., Kochubey D.I., Fedin A.S. Chemical-technological model of purification of zirconium and hafnium tetrafluorides // Advanced inorganic fluorides: Proc. of ISIF-2008, Vladivostok, 1–6 Sept., 2008. – Vladivostok: LAINS, 2008. – P. 110–113.

Поступила 20.03.2013 г.

UDC 544.3.01:661.689:661.686

THE RESEARCH OF AMMONIUM HEXAFLUOROSILICATE SUBLIMATION

A.S. Fedin, F.A. Voroshilov*, A.S. Kantaev*, O.A. Ozherelyev

Seversk Technological Institute

*Tomsk Polytechnic University

The authors have studied thermal properties of refined ammonium hexafluorosilicate obtained by anhydrous fluorine-ammonium scheme. The sublimation stages within the temperature range 20...500 °C were studied by thermogravimetric method. The authors have studied the laws of influence of sample heating rate and evaporator geometry on temperature conditions of heating and sublimation of ammonium hexafluorosilicate. Possible ways of improving the equipment for raising the efficiency of heating and evaporation were proposed.

Key words:

Ammonium hexafluorosilicate, sublimation purification, technological characteristics, sublimation temperature.

REFERENCES

1. Melnichenko E.I., Epov D.G., Krysenko G.F., Ovsyannikova A.A., Maslennikova I.G. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1996. 69, Iss. 8, pp. 1248–1251.
2. Andreev V.A., Buynovskiy A.S., Andreev A.A., Dyachenko A.N. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2007. 311, 3, pp. 30–34.
3. Demynova L.P., Buynovskiy A.S., Rimkevich V.S., Malovitskiy Yu.N. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010. 317, 3, pp. 77–81.
4. Melnichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G., Marusova E.Yu. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2004. 49, 12, pp. 1943–1947.
5. Melnichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2005. 50, 2, pp. 192–196.
6. Borisov V.A., Dyachenko A.N., Kantaev A.S. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010. 317, 3, pp. 73–76.
7. Buynovskiy A.S., Sofronov V.L. *Ochistka veshchestv metodom sublimatsii i desublimatsii* (Substance purification by sublimation and desublimation techniques). Tomsk, TPI im. S.M. Kirova, 1989. 94 p.
8. Ozherelyev O.A., Fedin A.S. *Fiziko-khimicheskaya model sublimatsionnoy ochistki ftoridov Zr, Hf, Ti ot primesey 3d-perekhodnykh metallov i eyo prilozheniy* (Physico-chemical model for purification of Zr, Hf, Ti fluorides from impurities of 3d-transition metals and its supplement). Seversk, SGTI, 2004. 120 p.
9. Ozherelyev O.A., Kochubey D.I., Fedin A.S. Chemical-technological model of purification of zirconium and hafnium tetrafluorides. *Advanced inorganic fluorides. Proc. of ISIF-2008*. Vladivostok, LAINS, 1–6 September 2008., pp. 110–113.