

Рис. 4. График зависимости константы скорости реакции k от температуры T

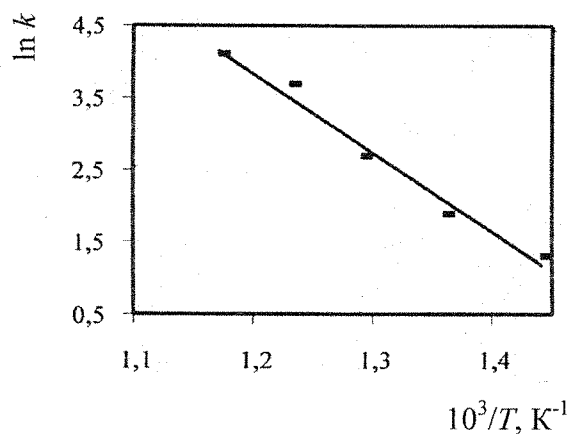


Рис. 5. График в координатах $\ln k - 10^3/T$

Химическими анализами установлено, что в температурном диапазоне 693-853 К реакция (2) идет количественно, с выходом до 99,5 %, при этом смесь продуктов при большом избытке железа имеет мольное отношение $FeS:FeF_2$ близкое к 1:3.

Серу анализировали весовым методом в виде $BaSO_4$, фтор-ион определяли ацидиметрическим титрованием $AlCl_3$.

При избытке SF_6 и при температуре выше 853 К наблюдается преимущественное образование FeF_n , а сера в элементарном виде конденсируется на холодных частях реактора. Мольное отношение $FeS:FeF_n$ сдвигается до 1:15, что подтверждается данными химического и рентгенографического анализов.

Таким образом, подтверждены термодинамические расчеты о возможности хода реакции SF_6 с железом при 693-853 К по уравнению (2), при температуре более 853 К с образованием элементарной серы по уравнению (3).

Литература

1. Cady G.H. // Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 1960. V.2. P.105.
2. Artur M.A. // Bull.Soc.France.Electriciens. 1962. V.3. P.514.
3. Roberts H.L. // Quart.Rev. 1960. V.15. P.30.
4. Cowen H.C., Riding F., Warhust E. // J. Chem.Soc. 1953. P.4168
5. Opalowsky A.A., Lobkov E.U. // J.Fluorine Chem. 1973 V.2. P.349.
6. Nickless G. // Inorganic Sulphur Chemistry, EPC. Amsterdam - London - New York, 1968 P.419.
7. Саймонс Дж. Фтор и его соединения. - М.: ИЛ, 1956. Т.1. С.81.

УДК 661.094.402.661.865+66.094.2:546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ СМЕСИ ОКСИДОВ РЗЭ И ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА ИЗ ФТОРИДНОЙ СМЕСИ

В.М. Малютина, А.И. Соловьев, Ю.М. Максимов*

ФГУП "Сибирский химический комбинат",
*Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН

Показана целесообразность производства неразделенных фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы фторированием элементарным фтором оксидных смесей, получаемых при переработке рудных концентратов. Изучена кинетика этого процесса. Определены энергия активации и константа скорости реакции, составившие 64,0 кДж/моль и 0,147 мин⁻¹ соответственно. В реакторе с неподвижным слоем наработаны опытные партии фторидной смеси РЗЭ, по качеству превосходящие

продукты, получаемые известными способами. Из этих смесей кальциетермическим восстановлением в «холодном тигле» получены слитки мишметалла массой до 10 кг.

Фториды РЗЭ имеют самостоятельное применение, а также используются в качестве сырья при получении металлов и сплавов. В основном их получают либо гидрофторированием растворимых солей РЗЭ в водных растворах с последующей сушкой, либо обработкой их оксидов безводным фтористым водородом при нагреве и непрерывном перемешивании. Получаемые при этом фториды содержат повышенные количества воды и недофторированных оксидов, что создает проблемы при их восстановлении до металлов металлотермическими способами. Задачей исследований является оценка возможности получения фторидной смеси из неразделенной оксидной смеси РЗЭ, выделяемых из лопаритовых концентратов Ревдинского месторождения.

Исходя из опыта фторирования оксидов различных элементов [1, 2], предполагается, что и фториды РЗЭ будут полностью фторироваться элементарным фтором.

Термодинамические исследования показали, что все без исключения фториды РЗЭ должны полностью фторироваться элементарным фтором при любых температурах выше комнатной, о чем свидетельствуют высокие отрицательные значения потенциала Гиббса от -2073 до -758 кДж/моль.

Кинетика фторирования смеси РЗЭ изучалась в условиях, исключающих местные перегревы и внешнедиффузионное торможение.

В качестве объекта исследований использовали серийную металлургическую смесь оксидов РЗЭ цериевой подгруппы в природном соотношении, выпускаемую Силламайским горно-химическим комбинатом. Смесь содержала (мас. %): CeO_2 – 50-55; La_2O_3 – 23-25; Pr_6O_{11} – 6-9 и Nd_2O_3 – 13-16. Удельная поверхность ее составляла $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве фтора использовали анодный газ, получаемый в промышленном фторном электролизере СТЭ-10.

Точно взвешенную навеску массой $0,1000$ г исходной оксидной смеси РЗЭ рассыпали слоем не более $0,1$ мм на поверхности предварительно пассивированной фтором подложки, изготовленной из никеля, и помещали в горизонтальный трубчатый реактор. Сверху в реактор вводили термопару группы ХК таким образом, чтобы спай ее соприкасался с поверхностью слоя фторируемого материала. После достижения заданной температуры в лодочке с навеской через реактор пропускали нагретый до такой же температуры фтор со скоростью $0,4$ м/с в течение заданного планом эксперимента времени. По окончании фторирования фтор заменяли осушенным азотом, которым продували реактор в течение 15 мин, после чего подложку с навеской извлекали из реактора и взвешивали с точностью до $0,0001$ г. Вычитая массу предварительно взвешенной подложки, определяли массу обработанной фтором навески. Степень фторирования навески α определяли по формуле

$$\alpha = \frac{m_{\text{обр}} - 0,1000}{m_{\text{фт}}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{обр}}$ – масса навески, обработанной фтором в заданном режиме, г; $m_{\text{фт}}$ – масса полностью профторированной навески при температуре 240 °С в течение $0,5$ ч, г.

Опыты показали, что оксидная смесь РЗЭ начинает фторироваться при температуре 150 °С. При этом в течение 1 ч взаимодействия степень фторирования не превышает 10 %. При температуре 240 °С оксидная смесь полностью фторируется за 12 мин. При температурах выше 240 °С процесс фторирования переходит в режим горения, и все кинетические кривые сливаются в одну линию.

В температурном интервале 160-240 °С с шагом 20 °С было получено семейство кинетических кривых (рис. 1).

Кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением сжимающейся сферы [3]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \cdot \tau(1-\alpha)^{2/3}, \quad (2)$$

где α – степень фторирования; τ – время фторирования, с; K_0 – константа скорости реакции, с⁻¹.

Дальнейшая обработка кинетических кривых производилась графическим методом. В интегральной форме уравнение (2) имеет вид

$$k\tau = 1 - (1-\alpha)^{1/3}. \quad (3)$$

На рис. 2 представлен график зависимости $1-(1-\alpha)^{1/3}$ от времени τ . Тангенс угла наклона полученных прямых для каждой температуры к оси абсцисс является величиной константы скорости реакции для соответствующей температуры.

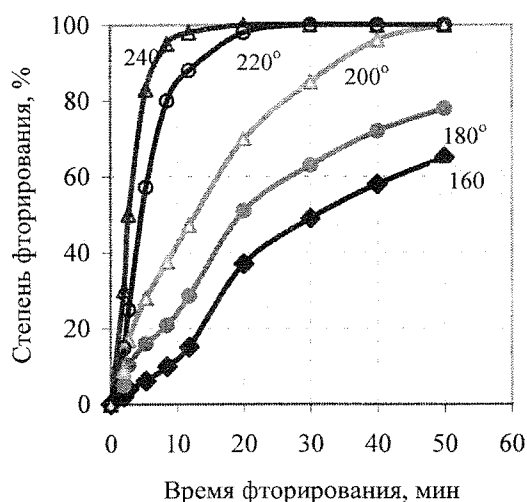


Рис. 1. Кинетика фторирования смеси оксидов редкоземельных элементов фтором

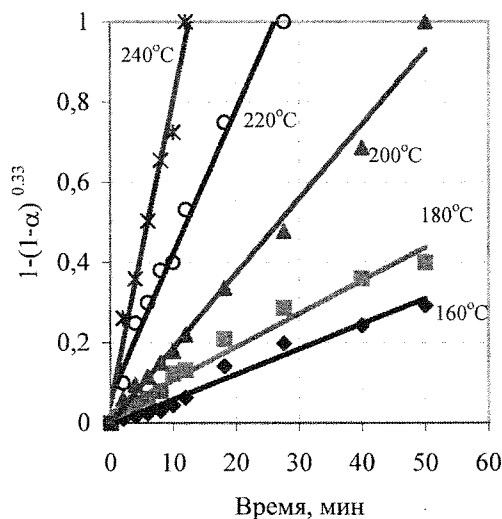


Рис. 2. Корреляция кинетических данных по линейному уравнению

Энергия активации E процесса фторирования рассчитывалась, исходя из значений констант-скоростей и уравнения Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (4)$$

где E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); k – константа скорости реакции, мин⁻¹; T – температура, К.

Уравнение (4) в интегральной форме имеет вид

$$\ln k = \frac{E}{RT^2} + k_0, \quad (5)$$

где k_0 – константа интегрирования, являющаяся константой скорости реакции.

Исходя из уравнения (5), построен график зависимости $\ln k$ от обратной температуры. По тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс рассчитана кажущаяся энергия активации, которая составляет 64,0 кДж/моль. Константа интегрирования k_0 (константа скорости реакции) соответствует длине отрезка на оси ординат от 0 до точки пересечения ее с продолжением прямой (рис. 3). Рассчитанная ее величина равна 0,147 мин⁻¹.

С целью получения смеси фторидов РЗЭ для изучения возможности их применения в производстве мишметалла была профторирована партия металлургической смеси фторидов РЗЭ.

Фторирование проводили в горизонтальном трубчатом реакторе с неподвижным слоем и расходом фтора до 3 кг в час. Реактор был изготовлен из никелевой трубы диаметром 160 мм, длиной 2000 мм и толщиной стенки 6 мм. В него был вварен никелевый термопарный карман таким образом, чтобы конец его погружался в слой фторизируемого материала. Температура в реакторе контролировалась термопарой группы ХА, связанной с

вторичным регулирующим прибором ПСР-1. Расход фтора через реактор контролировался прибором ЭПИД-1 и регулировался мембранным клапаном МИМ-1.

Установлено, что взаимодействие начинается без предварительного подогрева смеси и протекает с выделением большого количества тепла, приводящего к расплавлению получаемой фторидной смеси РЗЭ.

По этой причине частично профторированный продукт охлаждали, извлекали из реактора, измельчали и продолжали фторировать.

На этой стадии реактор с фторизируемым материалом разогревали до 450 °С и пропускали через него фтор в течение 1-1,5 ч.

Полученный продукт по содержанию кислорода и других примесей превосходил аналогичную серийную продукцию, выпускаемую промышленностью и соответствующую ГУ-95-290-74, что видно из представленной таблицы.

Таблица

Химический состав смеси фторидов РЗЭ

Наименование продукта	Содержание компонентов, мас. %						
	$\Sigma(\text{РЗЭ})\text{F}_3$	CeF ₄	F	CaO	SiO ₂	Fe	SO ₄ + P ₂ O ₅
(РЗЭ)F ₃ согласно ГУ 95.290-74	97,0	50,4	27,00	2,50	0,50	0,20	1,30
(РЗЭ)F ₃ , полученный в процессе исследований	98,9	52,21	31,96	0,67	0,05	0,12	0,02 - 0,10

Также были проведены эксперименты по кальциетермическому восстановлению полученной вышеуказанным способом смеси фторидов РЗМ. В тигель, футерованный безводным фторидом кальция, загружали 80 г смешанного фторида и 29 г кальциевой стружки, что соответствовало стехиометрии их полного реагирования. Загруженный тигель устанавливали в реторту с вентилем для ее вакуумирования и продувки инертным газом (аргоном). Реторта была снабжена также внутренней теплоизоляцией и токоподводами для подключения запальной спирали, инициирующей процесс восстановления.

Полученный слиток имел неправильную геометрическую форму с множеством наростов и выемок, заполненных шлаком. Как выделенный слиток, так и металличе-

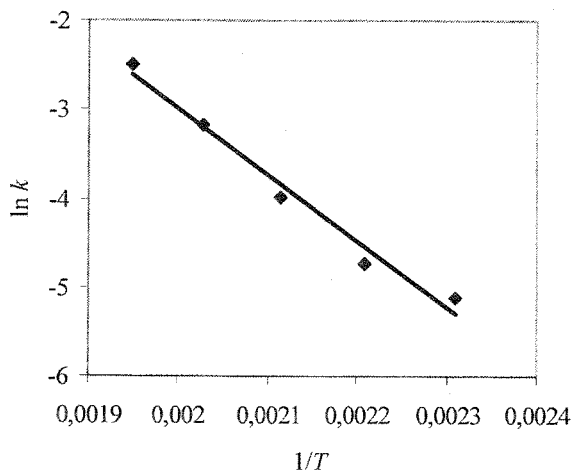


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

ские включения в шлаке, по данным химического анализа, содержали в своем составе до 5 % неметаллических примесей. Это свидетельствует о незавершенности процесса ликвации из-за недостаточности энергии химического реагирования в данных условиях. Этот недостаток был устранен подводом в реагирующую систему индуцированной энергии высокочастотного электромагнитного поля. Процесс был реализован в «холодном тигле». При этом был получен хорошо сформировавшийся слиток мишметалла массой 9,5 кг. Выход РЗЭ в слиток составил 98,3 %.

Литература

1. Ягодин Г.А., Раков Э.Г. О фторидных методах в технологии редких металлов. // Научные труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1977. Т.97. С.3-9.
2. Рихванов Л.П., Бабенко А.С., Соловьев А.И. и др. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона. – Кемерово: ООО «Сарс», 2001. С. 137-147.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. 360с.

INVESTIGATION OF FLUORINATION PROCESSES OF RARE-EARTH ELEMENTS OXIDE MIXTURES AND PRODUCTION PROCESSES OF INGOT FROM FLUORIDE MIXTURE

V.M. Malyutina, A.I. Solovjev, Yu.M. Maksimov*

FUSE "Siberian Group of Chemical Enterprises",

**Department of Structural Macrokinetics. Tomsk Scientific Centre. Siberian Branch of Russian Academy of Sciences*

The expediency of the undivided fluorides production of cerium subgroup rare-earth elements by fluorination with elemental fluorine of the oxide mixtures obtained during reprocessing of the ore concentrates is shown. The kinetics of this process is studied. The activation energy and the rate constant of the reaction are determined, which are 64,0 kJ/mol, $0,147 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ respectively. The pilot lots of fluoride mixtures of rare-earth elements are obtained in the reaction vessel with stationary layer, which surpass the mixtures obtained by known methods. The rare-earth metal ingots with mass up to 10 kg are obtained by the calcium thermal reduction in the «cold crucible» from these mixtures.

УДК 66.061.5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕНОСА В ЭКСТРАГЕНТЕ – 30%-Й РАСТВОР ТРИБУТИЛФОСФАТА В УГЛЕВОДОРОДНОМ РАЗБАВИТЕЛЕ

Е.Н. Семёнов, В.А. Матюха, В.М. Кондаков, А.С. Козырев, А.С. Рябов

ФГУП "Сибирский химический комбинат"

Проведено экспериментальное определение параметров диффузионной кинетики массопереноса в экстрагенте – 30 % трибутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе. Найдено, что отношение коэффициента диффузии к толщине диффузионного слоя для экстракционного процесса в колонном аппарате равно $3 \cdot 10^{-3}$ см/с.

В математической модели неравновесного экстракционного процесса в колонном аппарате, основанной на диффузионной кинетике [1], расчет проводится с использованием двухплёночной теории массопередачи. Её краткая характеристика, данная в монографии [2], сводится к следующему: изменение концентрации извлекаемого компонента происходит в тонких плёнках, прилегающих к границе раздела