

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

фаз; изменение концентрации в плёнках осуществляется по линейному закону; на границе раздела фаз мгновенно устанавливается равновесие; массоперенос в плёнках осуществляется путём молекулярной диффузии. В этом случае плотность потока массы через границу раздела фаз в процессе экстракции будет определяться выражением

$$j = \left(\frac{D}{\delta}\right)_x \cdot (x - x_p) = \left(\frac{D}{\delta}\right)_y \cdot (y_p - y), \quad (1)$$

где $\left(\frac{D}{\delta}\right)_x$, $\left(\frac{D}{\delta}\right)_y$ – отношение коэффициента молекулярной диффузии к толщине слоя для водной и органической фаз; x , y – концентрации водной и органической фаз в глубине объёма; x_p , y_p – равновесные концентрации на границе раздела фаз.

При диффузионной кинетике экстракционного процесса скорость массопереноса определяется величинами $\left(\frac{D}{\delta}\right)_x$, $\left(\frac{D}{\delta}\right)_y$, которые для использования в расчетах должны быть определены экспериментально. Доказательством существования диффузионных слоёв с обеих сторон границы раздела фаз, через которые осуществляется массоперенос, является работа по изучению механизма возникновения межфазной разности потенциалов в неравновесной системе водная фаза – экстрагент. В этой работе показано, что межфазная разность потенциалов состоит из скачков диффузионных потенциалов в слоях водной и органической фаз, прилегающих к границе их раздела [3].

Уравнение (1) отражает идеализированную картину массопереноса, так как не учитывает турбулентный (конвективный) перенос в направлении границы раздела фаз [2]. В то же время, так как вязкость водных растворов значительно меньше (в ~ 2,5 раз) вязкости экстрагента (30 % ТБФ в ПУВ), то с некоторым приближением значения $\left(\frac{D}{\delta}\right)_x$, найденные экспериментально в электрохимических исследованиях, можно применить для расчёта массопередачи в экстракционных процессах. Коэффициент молекулярной диффузии D для ионов водной фазы в различных расчётах принимается равным $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Значения толщины слоя, в котором осуществляется молекулярная диффузия, равны $(0,5 \div 1,5) \cdot 10^{-3} \text{ см}$ (см. [4] С.221). Таким образом, $\left(\frac{D}{\delta}\right)_x$ будет иметь значения $(2 \div 6) \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Для органической фазы оценить значения $\left(\frac{D}{\delta}\right)_y$ по литературным данным практически невозможно, хотя известны экспериментальные значения коэффициентов молекулярной диффузии [5,6] и имеются оценки толщины диффузионного слоя со стороны органической фазы, которая может достигать величин более 0,1 см [7].

Целью данной работы является экспериментальное определение значений $\left(\frac{D}{\delta}\right)_y$ для органической фазы – 30 % ТБФ в углеводородном разбавителе.

В основу метода положено измерение межфазной разности потенциалов, возникающей в процессе экстракции – рекстракции [8,9]. Было показано, что если концентрация электролита в водной фазе $\geq 0,5$ моль/л, то скачок диффузионного потенциала в плёнке водной фазы близок к нулю и им можно пренебречь. В этом случае межфазная разность потенциалов равна скачку диффузионного потенциала в слое органической фазы, прилегающей к границе раздела фаз. Этот скачок потенциала прямо пропорционален разнице концентраций азотной кислоты в равновесном и неравновесном водных растворах по отношению к экстрагенту [10].

Проведение эксперимента состояло в том, чтобы в электрической цепи измерительной ячейки создать неравновесную границу между водной фазой и экстрагентом, через которую можно было осуществлять массоперенос. Измерение напряжения ячейки в этих условиях позволяет контролировать концентрацию азотной кислоты в водной фазе.

В экспериментах использовали установку, схема которой показана на рис.1.

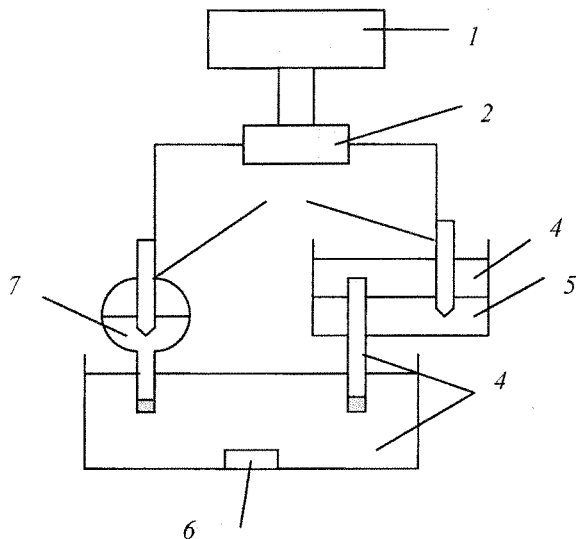


Рис. 1. Схема установки

1 – потенциометр КСП-42; 2 – ЛПУ-01; 3 – хлорсеребряные электроды; 4 – органическая фаза, концентрация HNO_3 – 0,5 моль/л; 5 – водная фаза, концентрация HNO_3 – 2,5 моль/л; 6 – магнитная мешалка; 7 – водная фаза, концентрация HNO_3 – 7 моль/л

Правый электрод выполнял функцию вспомогательного электрода (межфазная разность потенциалов равновесных границ раздела фаз равна нулю). Верхний слой в электроде, соединительную трубку и стакан заполняли органическим раствором (30 % ТБФ в ПУВ), находящимся в равновесии с водной фазой, которая образовывала нижний слой. В водный раствор помещали хлорсеребряный электрод. Концентрация азотной кислоты в водной фазе равнялась 2,5 моль/л, в органической – 0,5 моль/л. Нижний конец соединительной трубки закрывали спрессованным порошком тefлона. Органический раствор в стакане перемешивали магнитной мешалкой, скорость которой регулировалась. Левый рабочий электрод, выполненный из стекла, заполняли водным раствором азот-

ной кислоты ($x_{эл}=7$ моль/л), в который помещали хлорсеребряный электрод. Кончик электрода закрывали спрессованным тампоном медицинской ваты, который геометрически точно обрезали по краю стеклянной трубки. Разность потенциалов между хлорсеребряными электродами измеряли потенциометром ЛПУ-01 и регистрировали на диаграммную ленту самописца. Её величина соответствовала межфазной разности потенциалов между водной фазой на рабочем электроде и органическим раствором в стакане. Площадь рабочего электрода F в экспериментах равнялась $0,5 \text{ см}^2$.

Уравнение изменения концентрации компонента в водной фазе, находящейся на поверхности рабочего электрода, помещённого в сосуд с перемешиваемым неравновесным с водной фазой экстрагентом, должно учитывать следующие процессы. В течение эксперимента в водную фазу из внутренней полости электрода натекает электролит с концентрацией $x_{эл}$, который сразу же усредняется по её объёму и увеличивает концентрацию азотной кислоты в водной фазе. Одновременно на границе раздела фаз осуществляется массоперенос из водной фазы в органическую фазу, что приводит к уменьшению концентрации азотной кислоты.

Изменение концентрации в водной плёнке на рабочем электроде будет определяться следующим выражением:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{x_{эл}}{v} - \left(\frac{D}{\delta}\right)_y \cdot (x_t \cdot \alpha - y) \cdot \frac{F}{v}, \quad (2)$$

где F – площадь водной поверхности; v – объём водной фазы на рабочем электроде; x_t – текущая концентрация азотной кислоты в водной фазе; $x_{эл}$ – концентрация азотной кислоты в растворе рабочего электрода; y – концентрация органического раствора в стакане, в соединительной трубке и в верхнем слое стандартного электрода; $\frac{dv}{dt}$ – объёмная скорость поступления в плёнку раствора из полости рабочего электрода; α – коэффициент распределения.

Первый член правой части уравнения (2) показывает приток вещества в водную плёнку, второй член – убыль вещества за счёт массопереноса из водной плёнки в экстрагент. При $t \rightarrow \infty$ изменение концентрации $\frac{dx}{dt} = 0$. В этом случае оба потока становятся равными, и концентрация в водной фазе x_t в дальнейшем не изменяется, что позволяет найти $\left(\frac{D}{\delta}\right)_y$ по формуле, полученной из уравнения (2):

$$\left(\frac{D}{\delta}\right)_y = \frac{\frac{dv}{dt} \cdot x_{эл}}{(x_t \cdot \alpha - y)F}. \quad (3)$$

В соответствии с (3) для экспериментального определения $\left(\frac{D}{\delta}\right)_y$ нет необходимости знать объём водной плёнки на рабочем электроде, а только её поверхность. Если объём органической фазы многократно будет превышать объём водной пленки, то изменением концентрации y в процессе эксперимента можно пренебречь. Коэффициент распределения азотной кислоты в широком диапазоне концентраций 0,5-5 моль/л остается приблизительно постоянным и равным $\sim 0,2$. Скорость протекания электролита из внутренней полости электрода через ватный тампон $\frac{dv}{dt}$ определяли, измеряя объём раствора, который накапливался в течение 1 суток. В разных экспериментах значение $\frac{dv}{dt}$ колебалось в пределах $(3 \div 6) \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Проведение эксперимента сводилось к следующему. Проводили градуировку, определяя соотношение между регистрируемой разницей потенциалов и концентрацией азотной кислоты в водной фазе [10]. Градуировочный график показан на рис. 2 (1). Обновляли водную фазу на рабочем электроде, помещая его в водный раствор азотной кислоты с концентрацией 7 моль/л на 10 мин. Электрод встряхивали, оставляя на нём тонкую плёнку водной фазы, и затем помещали рабочий электрод в перемешиваемый с постоянной скоростью органический раствор, как показано на рис. 1. Регистрировали изменение ЭДС в процессе массопереноса. Определяли значение x_t при $t \rightarrow \infty$ и рассчитывали значение $\left(\frac{D}{\delta}\right)_y$.

Форма кривых, регистрируемых в процессе эксперимента, показана на рис. 2 (2 и 3). Они носят качественный характер, так как объём водной фазы на рабочем электроде не контролировался. Как и следовало ожидать, скорость $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ изменения концентрации и время достижения $x_t = \text{const}$ зависят от степени интенсивности перемешивания. Так как в пульсационной колонне степень интенсификации перемешивания близка к предельной, в экспериментах определяли, в первую очередь, вели-

чины $(D/\delta)_y$, близкие к максимальным. Эксперименты проводили с азотной кислотой, так как её градуировочный график практически линеен и α мало меняется от опыта к опыту. Ниже приведены экспериментальные значения $(D/\delta)_y$ сольватов азотной кислоты ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$), полученные при многократном повторении опытов с соблюдением постоянства перемешивания органической фазы:

- интенсивное перемешивание $(2,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$;
- слабое перемешивание $(1,2 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$.

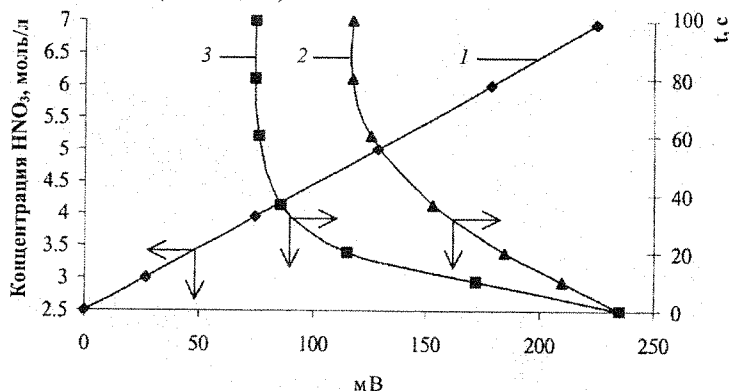


Рис. 2. Градуировочный график – 1 и изменение напряжения ячейки в процессе массопереноса – 2, 3. Степень перемешивания в опытах 3 > 2

Максимально достижимое значение $(D/\delta)_y$ в поставленных экспериментах равно $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$, хотя в зависимости от степени перемешивания оно может иметь значения в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$.

Аналогичные опыты были поставлены с уранилнитратом, для которого оценки $(D/\delta)_y$ дали те же значения, что и для азотной кислоты.

Сравнение полученных значений $(D/\delta)_y$ со значениями $(D/\delta)_x$ показывает, что основное затруднение при массопереносе через границу раздела фаз создаёт слой органического раствора.

В заключение следует отметить, что экспериментально найденная величина $(D/\delta)_y$ включает в себя и молекулярный, и конвективный перенос.

Литература

1. Семёнов Е.Н., Карелин А.И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1526–1528.
2. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г.А. Ягодина. – М.: Химия, 1981. 400 с.
3. Кондаков В.М., Семёнов Е.Н., Филиппов Е.А. // Вторая Российская конференция по радиохимии, г. Дмитровград, 27-31 октября 1997 г. Тезисы докладов. – Дмитровград: ГНЦ РФ НИИР, 1997. 338 с.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
5. Hahn H.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 17. P. 4625–4629.
6. Экстракция, теория, применение, аппаратура: сб. статей. Вып. 2 / Под ред. А.П. Зефирова, М.М. Сенявина. – М.: Госатомиздат., 1962. 200 с.
7. E. Susana Perez de Ortiz // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1978. V. 28. № 3. P. 149–156.
8. Семёнов Е.Н., Филиппов Е.А. // Первая Российская конференция по радиохимии, Дубна, 17-19 мая 1994 г. Тезисы докладов. – М.: РНЦ “Курчатовский институт”, 1994. 288 с.

9. *Semenov E.N., Filippov E.A.* Interfacial potential difference extracting actinides // Actinides-93. International conference. Santa Fe, New Mexico. USA. September 19–24, 1993. – Santa Fe: Los Alamos National Laboratory, 1993. P. 98.
10. *Способ* потенциометрического определения концентраций веществ / Семёнов Е.Н., Филиппов Е.А., Кондаков В.М., Короткевич В.М., Чижиков В.С. – № 95116229/25; Пат. 2092829 Россия, МКИ 6 G 01 N 27/42. Заявлено 19.09.95; Опубл. 10.10.97. Бюл. № 28.

DETERMINATION OF PARAMETERS OF MASS TRANSFER DIFFUSION KINETICS IN EXTRACTANT - 30% TRIBUTYLPHOSPHATE SOLUTION IN HYDROCARBON DILUENT

E.N. Semyonov, V.A. Matyukha, V.M. Kondakov, A.S. Kozyrev, A.S. Ryabov

FUSE "Siberian Group of Chemical Enterprises"

Parameters of mass transfer diffusion kinetics in extractant (30% tributylphosphate solution in hydrocarbon diluent) were experimentally found. The ratio of diffusion coefficient to diffusion layer thickness for extraction process in column apparatus was found to be $3 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

УДК 661.48.546.16

ФТОРОАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИРКОНА

В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко, А.Ш. Уралбаев

Томский политехнический университет

Работа посвящена изучению процесса вскрытия циркона фторидом аммония. Сущность метода заключается в автоклавном сплавлении циркона и фторида аммония в течение 1-4 ч при температуре 400-300°C и последующем сублимационном разделении продуктов реакции. Преимущество использования фторида аммония перед другими фторирующими агентами заключается в его удобных физико-химических свойствах - возможности полной регенерации и возврата реагента в голову процесса.

Существует несколько методов вскрытия циркона. Исторически первым был использован способ разложения циркона, основанный на спекании его с оксидом кальция при температуре 1500°C с последующим кислотным выщелачиванием. Недостатком этого метода являются повышенные температуры процесса, что приводит к большим затратам электроэнергии, и трудности, возникающие при фильтрации после выщелачивания. Этот способ уже давно не имеет промышленного применения.

Также известен способ разложения циркона, основанный на спекании его с фторосиликатом калия [1]. Фторосиликат калия шихтуют с цирконом и спекают во вращающейся барабанной печи при температуре 650°-700°C, с последующим выщелачиванием спека водой и кристаллизацией из раствора фтороцирконата калия. В настоящее время этот способ используется на ЧМЗ в г. Глазов. К недостаткам этого метода можно отнести повышенные температуры и образование летучего тетрафторида кремния, что требует соблюдения герметичности аппаратуры и повышенных требований к технике безопасности.

Множество исследований посвящено фторидной технологии вскрытия циркона. Хорошо изучено взаимодействие циркона с элементарным фтором и фтороводородом. «Сухая» фторидная технология позволяет значительно сократить технологическую схему передела циркониевого продукта, однако имеет и свои недостатки – это