

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

дороговизна и агрессивность фтора, сложность его регенерации. Образование большого количества отходов в виде тетрафторида кремния, на который расходуется 50% фтора, а также трудоёмкие способы утилизации SiF₄ делают фторидную технологию неоправданно сложной и дорогой.

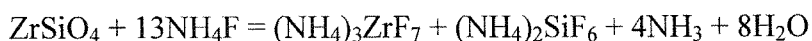
В отличие от фтора и фтороводорода, фторид аммония очень удобный в использовании реагент - при нормальных условиях это твёрдое кристаллическое вещество. Получать фторид аммония можно из фторидов металлов действием на них аммиачной воды, с последующим удалением гидроксида металла фильтрацией и упариванием оставшегося раствора.

В начале 70-х годов в ТПИ проводились исследования по взаимодействию газообразного фторида аммония с цирконом в интервале температур 400-900 °С [2]. Было найдено, что пары NH₄F слабо реагируют с цирконом. Степень реагирования повышалась с ростом температуры, но при 900 °С не превышала 40 %, дальнейшее повышение температуры приводило к быстрому коррозионному разрушению аппаратуры.

Позднее, в конце 90-х годов, в Дальневосточном отделении РАН были проведены исследования по взаимодействию циркона с расплавом фторида аммония [3]. С ростом температуры также наблюдалось увеличение степени реагирования. Но даже при температуре 200 °С взаимодействие циркона с фторидом аммония протекает очень медленно, дальнейшее повышение температуры приводило к сублимации фторида аммония. В результате был сделан вывод о неэффективности применения фторида аммония для вскрытия цирконовых концентратов. Несмотря на маленькие степени реагирования циркона с NH₄F, в работе [4] показано, что в результате реакции не образуется SiF₄, а весь кремний связывается в виде (NH₄)₂SiF₆. Известно, что гексафторосиликат кремния при взаимодействии с аммиачной водой образует осадок диоксида кремния и раствор фторида аммония, который возможно после упаривания направить в голову процесса.

В данной работе приводятся новые результаты исследований по вскрытию циркона фторидом аммония.

Взаимодействие фторида аммония с цирконом в наших экспериментах проводилось в изохорных условиях в автоклаве. Для проведения эксперимента был изготовлен автоклав вместимостью 100 мл из стали X18H10T, внутрь автоклава помещался стеклянный стакан с навеской циркона Туганского месторождения с крупностью зёрен 0,074 мм, туда же помещалась навеска фторида аммония взятого в 20%-м избытке от стехиометрического, рассчитанного по реакции



После герметизации автоклав нагревался до температур 150, 200, 250, 300, 350 и 400 °С и выдерживался в течение 0,5, 1, 2 и 4 часов.

После вскрытия автоклава содержимое стакана переносилось в тигель и прокаливалось в течение 30 минут при 400°С для сублимационного удаления непрореагировавшего NH₄F и образовавшегося (NH₄)₂SiF₆. Остаток в тигле представлял смесь непрореагировавшего ZrSiO₄ и NH₄ZrF₅, далее в тигель добавляли 5 мл концентрированной серной кислоты и отдымливали до исчезновения паров серной кислоты. Из образовавшегося спека водой выщелачивали раствор сульфата циркониила, который после перевода его в форму диоксида циркония взвешивали и определяли степень реагирования.

По результатам экспериментов были построены серии кинетических кривых, приведённых на рис. 1.

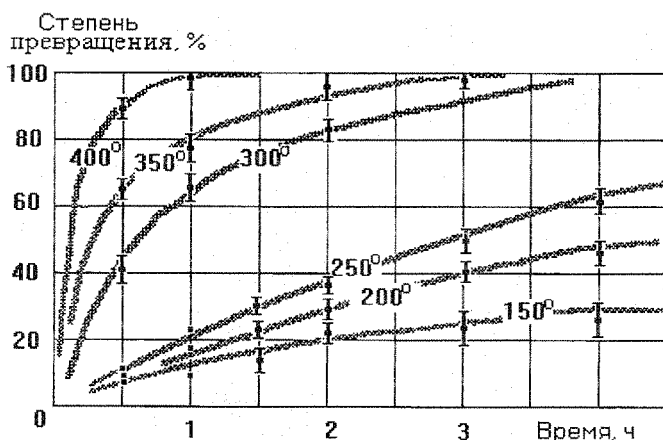
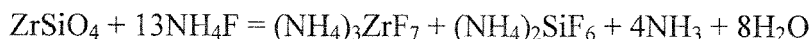


Рис.1. Кинетические кривые взаимодействия фторида аммония с цирконом в изохорных условиях по реакции (1)



Проведя стандартную математическую обработку кинетических данных [5], было обнаружено, что кривые для температур 150, 200 и 250 °C с достаточной точностью описываются уравнением Грея-Веддингтона (сокращающейся сферы), а кривые для температур 300, 350 и 400 °C описываются уравнением Яндера.

Кинетическое уравнение для интервала температур 150-250 °C имеет вид

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 2,1 \cdot e^{\frac{34,5}{T}} \cdot t$$

Значение энергии активации равно 34,5 кДж/моль, что соответствует переходной области реагирования.

Кинетическое уравнение для интервала температур 300-400 °C имеет вид

$$\left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = 776 \cdot e^{\frac{99,5}{T}} \cdot t$$

Значение энергии активации равно 99,5 кДж/моль, что соответствует кинетической области реагирования.

Из приведённых экспериментальных данных, можно предложить оптимальные параметры процесса — 90%_я степень реагирования достигается при температуре 300 °C за время 4 ч и при температуре 400 °C за 1 ч.

Основным недостатком предложенного метода является относительно высокое давление в автоклаве. При температуре 300 °C давление паров бифторида аммония достигает 40 атм. Однако в промышленности широко применяются многотоннажные процессы синтеза аммиака под давлением до 200 атм, и крекинга углеводородов под давлением до 700 атм. Предварительные расчёты автоклава показали, что аппарат вместимостью 1 м³ должен иметь толщину стенки 6 мм.

Проведённые экспериментальные исследования по автоклавному вскрытию циркона фторидом аммония возможно позволят освоить многотоннажную технологию получения тетрафторида циркония без применения элементарного фтора и фтороводорода, пригодного как для кальцийтермического восстановления и получения металлического циркония, так и для получения керамики на основе оксида циркония. Отличительной особенностью фтороаммонийного вскрытия циркона является его полная регенерация, обеспечивающая высокую экономическую привлекательность процесса и экологическую безопасность.

После автоклавного разложения, смесь поступает на стадию сублимационного разделения по компонентам. Согласно методике [6], был произведён расчёт степени

конденсации продуктов реакции взаимодействия 100кг циркона с 20% молярным избытком бифторида аммония, исходя из того, что степень реагирования циркона не превышает 90%, т.е в продуктах реакции остаётся непрореагировавший циркон и бифторид аммония.

Проведя несложные стехиометрические расчёты по химической реакции можно составить приходную часть материального баланса, т.е. процентный состав многокомпонентной смеси на входе в сублимационный аппарат.

Поскольку отсутствуют термодинамические данные по зависимости давления паров от температуры для соединений $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, условно принимается, что эти соединения входят в систему в виде составных частей – ZrF_4 , SiF_4 , NH_3 . Такое допущение правомерно, поскольку уже при первоначальном нагревании в первой зоне аппарата комплексные фториды полностью диссоциируют на составляющие. Самое тугоплавкое вещество рассматриваемой системы – непрореагировавший циркон, следующим в ряду температур фазового перехода находится фторид циркония. По известным термодинамическим свойствам фторид циркония переходит из твёрдого состояния в газообразное при 910°C при атмосферном давлении и при 700°C под вакуумом 0,01 атм

$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ уже при температуре 400°C распадается на составляющие его тетрафторид циркония и фторид аммония, а имеет ещё меньшую температуру диссоциации. При температуре 200°C гексафтороцирконат аммония диссоциирует на тетрафторид кремния и аммиак, при понижении температуры смесь количественно десублимируется в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, поэтому предложено считать, что гексафторосиликат кремния не диссоциирует, а сублимируется и десублимируется.

Руководствуясь вышеописанными предположениями расчёт аппарата сублимационного разделения можно свести к расчёту степени конденсации смеси $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ и ZrF_4 , с поправкой на разбавление газов неконденсирующимися при повышенных температурах компонентами – SiF_4 , NH_3 , которые в холодной зоне будут связываться в $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Графические результаты расчёта степени конденсации (десублимации) представлены на рис. 2

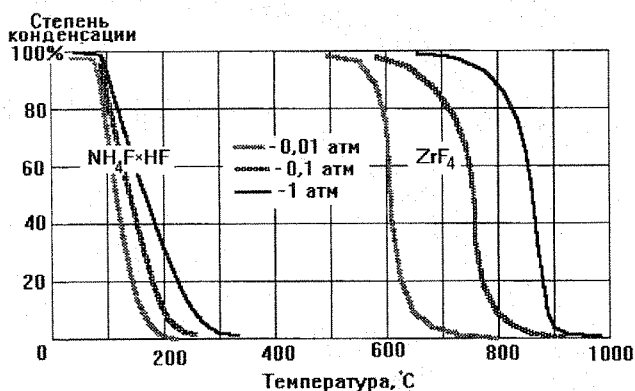


Рис. 2. Зависимость степени конденсации от температуры смеси, содержащей 9,34% ZrF_4 и 7,39% $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$, а также 83,27% - условно неконденсирующиеся в данных условиях газы, при трёх различных давлениях 1атм, 0,1атм и 0,001атм (расчётные данные)

После вычисления степени конденсации тетрафторида циркония и фторида аммония при заданном общем давлении и составе смеси, можно рекомендовать оптимальные режимы процесса сублимационного разделения. Согласно полученным

данным при температуре 750°C все составляющие смеси кроме циркона будут находиться в газообразном состоянии, непрореагировавший и очищенный от продуктов реакции циркон можно выгрузить из нагретой зоны, а газообразные составляющие смеси поступают в другую, менее нагретую зону. При температуре 450°C согласно графику на рис.2 из смеси в твёрдую фазу переходит тетрафторид циркония, в газовой фазе остаётся смесь аммиака фтороводорода и тетрафторида кремния. При понижении температуры до 200°C из смеси в твёрдую фазу переходит фторид или бифторид аммония. В последней, не обогреваемой зоне аппарата, температура падает до комнатной, и происходит десублимация гексафторосиликата аммония из смеси тетрафторида кремния и аммиака.

На рис. 3 приведена предварительная аппаратурная технологическая схема процесса фтороаммонийного вскрытия циркона, с получением в качестве конечного продукта гидроксида циркония. Согласно схеме, исходная смесь циркона и фторида аммония поступает в автоклав, где происходит реакция разложения в течение 4 часов при температуре 300°C и давлении 40 атм. Далее прореагировавшая масса поступает в четырёхзонный сублиматор-десублиматор, аппаратурный расчёт подобных аппаратов приведён в работе [7].

После разделения продуктов реакции и получения тетрафторида циркония, гексафторосиликата аммония дальнейшая их переработка не представляет технологических трудностей и осуществляется на стандартных химических аппаратах.

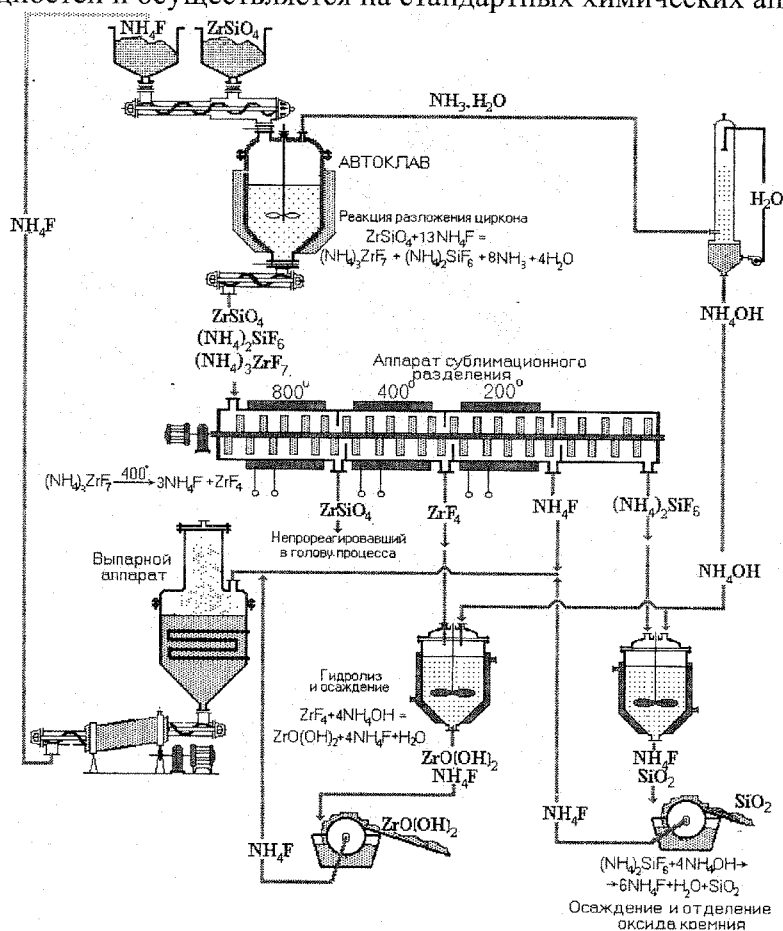


Рис. 3. Общая аппаратурно-технологическая схема замкнутого цикла переработки циркона

По приведённой аппаратурно-технологической схеме возможно получение гидроксида циркония – основного циркониевого полупродукта из которого не

трудно получить практически любое соединение циркония. Прямым прокаливанием из гидроксида цирконила можно получить технический диоксид циркония. Через стадию образования оксихлорида возможно получить диоксид циркония микроволокнистой структуры.

В качестве готового полупродукта можно считать тетрафторид циркония, из которого возможно получить металлический цирконий реакторной чистоты [8]. Очевидна простота регенерации основного реагента фторида аммония и полного возврата его в цикл. Решена задача обескремнивания – образующийся гексафторосиликат аммония реагирует с аммиачной водой с выделением хорошо фильтрующегося SiO_2 , который сильно востребован в металлургической промышленности в качестве флюса.

Простота и безотходность схемы позволяют снизить себестоимость переработки цирконовых концентратов и получать высокочистые соединения циркония.

Литература

1. *Коровин С.Е. и др.* Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. – М.: 1999.
2. *Соловьев А.И.* Исследование фторидных способов переработки цирконовых концентратов: Дис. к.т.н. Томск. 1973.
3. *Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Овсянникова А.А.* Взаимодействие циркониевого концентрата с гидрофторидом аммония // Журнал Прикладной Химии. 1994. Т.67. Вып.5.
4. *Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф. и др.* Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония // Журнал Прикладной Химии. 1996. Т.69. Вып.8.
5. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972.
6. *Андреев Г.Г., Гузеева Т.И., Дьяченко А.Н., Красильников В.А.* Методика расчёта степени конденсации летучих фторидов // Доклад на VI Межотраслевой конференции Сибирского Химического Комбината. – Северск.: 2000.
7. *Буйновский А.С., Софронов В.Л.* Очистка веществ методом сублимации и десублимации. – Томск.: Изд.ТПУ, 1985.
8. *Хмельёв В.В.* Исследование процессов получения тетрафторида циркония, пригодного для производства циркония ядерной чистоты. Дис. к.т.н. – Томск.:1975.

УДК 661.48.546.16

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОВОЛОКОН ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ РАСТВОРА ОКСИХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ

В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко, Ф.В. Макаров

Томский политехнический университет

В работе описана методика получения микроволокон диоксида циркония из водных растворов оксихлорида циркония. Способ получения микроволокон ZrO_2 заключается в высаливании нитевидных кристаллов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из раствора, с последующей сушкой в тонком слое и прокаливанием до диоксида циркония. В экспериментальной части приведена дериватограмма процесса разложения восьмиводного оксихлорида циркония до диоксида, исследовано влияние концентраций ZrOCl_2 и HCl на процесс высаливания микроволокон. В заключение приведена примерная технологическая схема линии по производству микроволокон диоксида циркония.

Современные технологические процессы невозможны без использования новых материалов, способных выдерживать высокие температурные и механические нагрузки. Нередко именно отсутствие таких материалов сдерживает развитие технологии. Все чаще традиционные металлические изделия и детали стали заменять бо-