

Литература

1. Стрелов К.К. Теоретические основы производства огнеупорных материалов. – М.: 1985.
2. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: 1978.
3. Коровин С.Е. и др. //Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. Т.2. – М.: МИСИС, 1999.
4. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: 1984.
5. Рихванов Л.П., Кропатин С.С., Бабенко С.А. и др. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно – Сибирского региона. – Кемерово.: 2001.
6. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988.

УДК 661.48.546.16

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ НА ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко, В.Н. Гришков*

Томский политехнический университет,

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН*

В работе приведены исследования реакции взаимодействия тетрафторида кремния с диоксидом циркония. Предложен механизм реакции, описаны некоторые стороны термодинамики и кинетики процесса. По результатам исследований, предложен вариант технологической схемы процесса комплексной утилизации тетрафторида кремния и отработанного диоксида циркония с получением циркона и тетрафторида циркония.

В настоящее время на многих промышленных предприятиях стоит задача утилизации тетрафторида кремния. Часто это соединение является побочным продуктом при производстве суперфосфатов, алюминия и фтористого водорода [1]. Обычно утилизация SiF_4 включает стадию гидролиза с последующей переработкой H_2SiF_6 и SiO_2 [2].

В ходе исследования некоторых физико-химических свойств SiF_4 было обнаружено, что этот газ является хорошим селективным фторирующим агентом. В частности была изучена реакция взаимодействия тетрафторида кремния с диоксидом циркония.

Переработка отработанного диоксида циркония затруднена вследствие его малой химической активности. Керамический ZrO_2 не растворяется в чистых минеральных кислотах, хотя медленно реагирует со смесью серной и фтороводородной кислот. Обычно для переработки отходов ZrO_2 необходимо применять высокотемпературные методы сплавления с оксидами или гидроксидами щелочноземельных металлов[3].

Из литературных источников [4] известна реакция взаимодействия тетрафторида кремния с диоксидом циркония. Данные по исследованиям этой реакции в литературе не приводятся, и технологического применения она не имеет. Детальное исследование взаимодействия SiF_4 и ZrO_2 позволит разработать технологию утилизации тетрафторида кремния и переработки диоксида циркония.

Количественные исследования этой реакции проводились на лабораторной установке рис. 1, которая состоит из колбы для синтеза фторида кремния с обогревом. Синтез SiF_4 происходит в результате взаимодействия серной кислоты с фторидом магния и оксидом кремния. Фторид магния и оксид кремния взяты в стехиометрическом количестве, серная кислота бралась с избытком 50%.

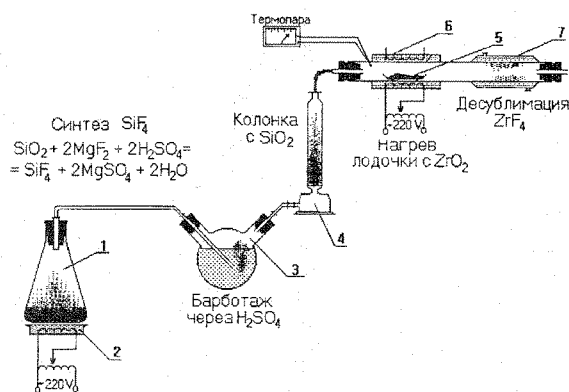


Рис. 1. Схема лабораторной установки
 1 – колба синтеза, 2 – обогрев, 3 – двугорлая колба для барботажа через H_2SO_4 , 4 – колонка с SiO_2 для очистки от HF , 5 – лодочка с навеской ZrO_2 , 6 – обогрев реактора, 7 – охлаждение реактора

Полученный по реакции газ барботируется через серную кислоту для очистки от следов влаги, затем проходит через колонку с оксидом кремния для очистки от примесей фтороводорода.

Очищенный SiF_4 поступал в двухзонный кварцевый реактор. Первая зона обогревалась, температура регулировалась и измерялась ХА-термопарой. В кварцевую трубку помещалась кварцевая лодочка с навеской оксида циркония. Проводились серии экспериментов при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С и разном времени реагирования. По истечении заданного времени навеска извлекалась и анализировалась. Для определения качественного и количественного состава использовался химический, гравиметрический и рентгеноструктурный анализ.

При температуре 900°С и выше сублимировался и осаждался на охлаждаемой поверхности кварцевой трубки образующийся тетрафторид циркония. Состав которого был определён химическим анализом. Оставшаяся навеска обрабатывалась концентрированной серной кислотой, отдымливалась и обрабатывалась водой для удаления сульфата цирконила. В лодочке оставался кристаллический порошок светлого-бежевого цвета, идентифицированный рентгеноструктурным анализом (рис. 2) как циркон - ZrSiO_4 .

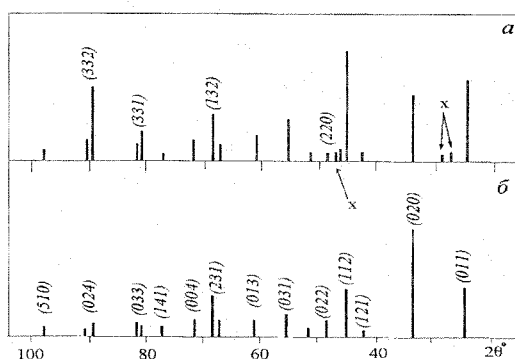


Рис. 2. Штрих-рентгенограммы кристаллического осадка светлого-бежевого цвета (а) и соединения ZrSiO_4 из (б). «х» - предположительно следы присутствия примеси (возможно SiO_2).

На рис. 3. представлена микрофотографии кристаллов искусственно синтезированного по вышеописанной методике циркона (слева) и природного циркона из Туганского месторождения (справа).

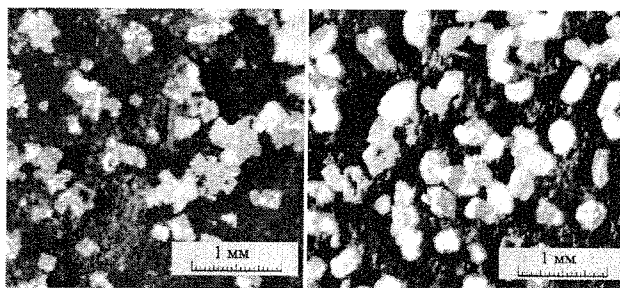
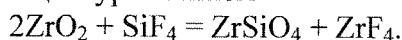


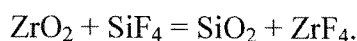
Рис. 3. Микрофотографии кристаллов искусственного (слева) и природного (справа) циркона

Искусственный циркон отличается ярко выраженной огранкой кристалла, природный циркон имеет более округлую форму с заметными вкраплениями примесей.

Вероятно, что реакция взаимодействия оксида циркония с тетрафторидом кремния описывается следующим уравнением



По результатам рентгеноструктурного анализа тетрафторида циркония в его составе были обнаружены следы SiO_2 . Это объясняется протеканием второй из возможных реакции



По-видимому, на первой стадии происходит обменная реакция с образованием тетрафторида циркония и диоксида кремния, далее с повышением температуры и накоплением оксида кремния происходит спекание последнего с не прореагировавшим диоксидом циркония. Часть образовавшегося диоксида кремния уносятся потоком сублимирующегося тетрафторида циркония и осаждаются вместе с ним. Возможно, при пониженных температурах реакция идёт по чисто обменному механизму с образованием только диоксида кремния и тетрафторида циркония, однако кинетические затруднения, возможно вызванные, образованием твёрдой плёнки тетрафторида циркония на частице диоксида циркония не позволяют провести процесс с достаточной скоростью и полнотой.

Ниже приведены термодинамические расчёты реакций.

Таблица 1

Термодинамические параметры процесса протекающего по реакции $\text{ZrO}_2 + \text{SiF}_4 = \text{ZrF}_4 + \text{ZrO}_2$

	298K	400K	600K	800K	1000K	1200K
ΔH , ккал/моль	-25,5	-25,0	-24,0	-22,7	-17,8	-16,7
ΔG , ккал/моль	-12,2	-7,7	0,6	8,7	14,1	23,9
$\ln K_p$	9	4,2	-0,2	-2,4	-3,1	-4,4
K_p	10^9	$1,6 \cdot 10^4$	0,6	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Термодинамические параметры процесса протекающего по реакции $2\text{ZrO}_2 + \text{SiF}_4 = \text{ZrF}_4 + \text{ZrSiO}_4$

	298K	400K	600K	800K	1000K	1200K
ΔH , ккал/моль	-29,9	-29,4	-28,5	-27,3	-26,1	-24,9
ΔG , ккал/моль	-16,1	-11,4	-2,5	6,1	14,2	22,0
$\ln K_p$	11,8	6,2	0,9	-1,6	-3,1	-4,0
K_p	$6 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^6$	8	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}

Из расчётов следует, что с повышением температуры константа равновесия реакции уменьшается и при температуре выше 600K (300 °C) термодинамическое равновесие сдвигается в обратную сторону, т.е. реакция протекать не может.

Несоответствие термодинамических расчётов с реально наблюдаемым процессом может быть обусловлено двумя причинами:

В продуктах реакции образуются другие соединения, с другими термодинамическими характеристиками.

Термодинамика применима только к равновесным системам, в исследуемом процессе имеет место система не равновесная. Действительно, образующийся при температурах выше 800 °С тетрафторид циркония сублимируется и выходит из зоны реакции (десублимируется на холодной стенке реактора), т.е. обратная реакция становится невозможной.

Зависимость степени реагирования от времени и температуры приведена на рис. 4.

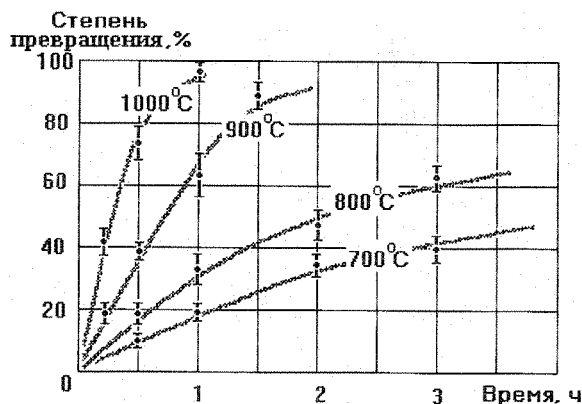


Рис. 4. Кинетика процесса взаимодействия диоксида циркония с тетрафторидом кремния.

Из кинетических данных следует, что практически полное реагирование (более 95%) наступает при температуре 1000°C за время 1 час. Очевидно, что с возрастанием температуры будет увеличиваться скорость реакции. Повышение температуры выше 900°C нецелесообразно из конструктивных соображений, при такой температуре степень реагирования более 90% достигается за 2 часа.

При проведении эксперимента также были сделаны выводы о возможных конструктивных материалах при работе с тетрафторидом кремния. Наиболее пригодным можно считать кварц. Даже при температуре 1100°C коррозия кварца не была замечена в течение всего времени проведения экспериментов. Такие материалы как медь, никель и монель-металл разрушаются уже при температуре 500°C. Никелевая лодочка с толщиной стенок 0,4 мм полностью разрушается в течение 1 часа, с образованием фторида никеля. Эти наблюдения приводят к необходимости исследовать реакции взаимодействия металлов с тетрафторидом кремния, так как прямое фторирование, например, никеля затруднено и до сих пор не полностью освоено.

Таким образом, возможность протекания реакции $2\text{ZrO}_2 + \text{SiF}_4 = \text{ZrSiO}_4 + \text{ZrF}_4$ позволяет осуществить нескольких процессов:

1. Утилизацию SiF_4 ;
2. Фторирование ZrO_2 без использования F_2 или HF ;
3. Получение высокочистого ZrSiO_4 для производства материалов типа «бакор».

На основании проведённых исследований, возможно создать технологию по утилизации тетрафторида кремния и переработке отработанного керамического диоксида циркония.

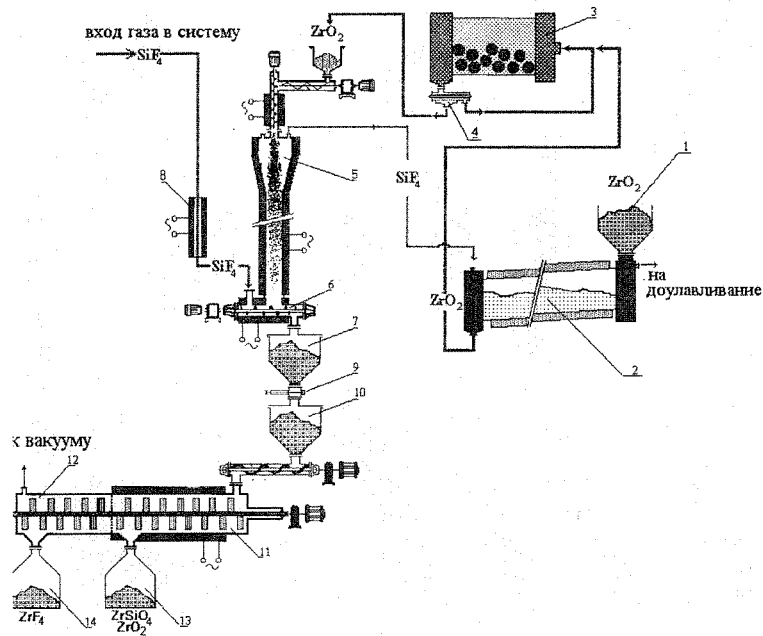


Рис. 5. Аппаратурно-технологическая схема процесса комплексной утилизации тетрафторида циркония и диоксида кремния

1 – Загрузочный бункер исходного сырья (отработанной керамики из диоксида циркония);
 2 – Барабанная вращающаяся печь для предварительного охрупчивания изделий; 3 – Шаровая мельница для измельчения охрупченных изделий; 4 – Ситовой классификатор; 5 – Псевдоожиженный слой в аппарате комбинированного типа; 6 – Шнековый реактор аппарата комбинированного типа; 7 – Бункер выгрузки аппарата комбинированного типа; 8 – Олеумный адсорбер для обезвоживания тетрафторида кремния; 9 – Предварительный подогрев газа;
 10 – Вакуумный затвор; 11 – Бункер загрузки вакуумной сублимационной установки;
 12 – Обогреваемый шнековый аппарат – сублиматор; 13 – Необогреваемый шнековый аппарат – десублиматор; 14 – Бункер приёма смеси циркона и диоксида циркония; 15 – Бункер приёма тетрафторида циркония

Дальнейшее исследование фторирующих свойств тетрафторида кремния представляет большой практический интерес. В настоящее время, тетрафторид кремния подвергается водно-аммиачному гидролизу и его фторирующие свойства не используется, в тоже время существует большая потребность во фторирующих агентах, наиболее перспективным из которых может стать тетрафторид кремния.

Литература

1. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. – М.: Атомиздат, 1968.
2. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975.
3. Коровин С.Е. и др. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. – М.: МИСИС, 1999.
4. Рысс. И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956.