

фторида бериллия до металлического бериллия по уравнению реакции:



Предлагаемая фтораммонийная технология имеет множество преимуществ по сравнению с

традиционной серноокислотной схемой: отпадает необходимость в закупке дорогостоящей серной кислоты, уменьшается объем водооборота, существенно сокращается количество стадий технологического передела.

Список литературы

1. Дарвин Дж., Баддери Дж. Бериллий / Пер. с англ. – Москва: ИЛ, 1962. – 237 с.
2. Бериллий // Химическая энциклопедия: в 5 т / Кнунянц И.Л. (гл. ред.). – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1: Абл–Дар. – С.280.– 623с.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторирование бериллиевых концентратов фторидами аммония // Журнал прикладной химии, 2008. – Т.81. – №2. – С.190–194.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА АММОНИЯ С ГИДРОКСИДАМИ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

С.В. Литовкин, Н.А. Журавлев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sergeylab@tpu.ru

В литературе имеется большое количество публикаций по использованию хлорида аммония (NH_4Cl) в качестве хлорирующего агента в различных отраслях промышленности. В технологии получения кремния высокой чистоты, производства магнезия и д.р. При нормальных условиях хлорид аммония является не токсичным и безопасным соединением, которое содержит хлорид-ион и аммиак. Уникальные свойства этого соединения заключаются в низкой температуре разложения (338°C) и возможности использовать его как в твердом состоянии, так и в качестве растворов [1–5].

Имеются сведения о использовании NH_4Cl в качестве хлорирующего агента для оксида лантана. Приводятся данные термогравиметрического анализа, которые показывают, что реакция протекает в интервале от 230 до 260°C [1].

В литературных источниках отсутствует информация о реакции взаимодействия NH_4Cl с гидроксидами РЗЭ. Исследование взаимодействия NH_4Cl с гидроксидами РЗЭ цериевой группы является целью данной работы.

Контроль за прохождением реакции между компонентами осуществляли методами дифференциального термического, рентгенофазового и химического анализов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на анализаторе SDT Q600 в диапазоне температур от 20 до 300°C в воздуш-

ной атмосфере. Скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Рентгенофазовый анализ исходных смесей и твердых остатков, полученных после нагревания проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 DISCOVER ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

Содержание РЗЭ определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300. Содержание ионов аммония устанавливали фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера.

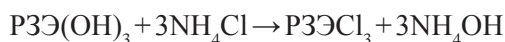
Как показали данные исследований ДТА, на термограммах нагревания смеси NH_4Cl и $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в ряду La-Sm вне зависимости от соотношения компонентов наряду с обратимым эффектом полиморфного превращения NH_4Cl , максимум которого приходится на 183 – 185°C . Наблюдается необратимый эндоэффект, максимум которого лежит в интервале 220 – 240°C для различных лантанидов. Максимальной величиной этот эндоэффект характеризуется для образцов с мольным соотношением $\text{NH}_4 : \text{Ln} = 5 : 1$.

Непосредственно после эффекта с максимумом при 220 – 240°C следует еще один эндоэффект с максимумом при 280 – 300°C , относящийся к удалению NH_4Cl .

При исследовании образцов, подвергнутых ДТА и содержащих NH_4Cl больше мольного соотношения $\text{NH}_4 : \text{Ln} = 5 : 1$ наряду с хлоридами

РЗЭ найден непрореагировавший NH_4Cl .

Таким образом, проведенные исследования показали, что процесс взаимодействия гидроксидов РЗЭ с NH_4Cl описываются уравнением



Полученные продукты представляют собой мелкодисперсные образцы, окраска которых обусловлена окраской соответствующего РЗЭ.

Определение степени хлорирования гидроксидов РЗЭ было изучено на лабораторной кинетической установке, содержащей нагревательный элемент, в который помещается тигель с

шихтой. Тигель устанавливается на платформе, стоящей на весах, позволяющих отслеживать изменение массы в процессе реакции.

Показано, что процесс характеризуется быстрым протеканием реакции в начальный период взаимодействия и медленным увеличением доли продукта реакции в последующие периоды, что обусловлено, видимо, диффузионным торможением реакции слоем образующейся фазы. Учитывая, что давление пара при сублимации NH_4Cl при 250°C составляет ~ 67 Гпа, взаимодействие гидроксидов РЗЭ и NH_4Cl протекает в основном через газовую фазу.

Список литературы

1. Wen-zhong S., Xin Z., Yong-he Z., Jing-yan W., Guo-cai Z. // *Chinese Journal of Process Engineering*, 2005.– №5.– С.23–28.
2. Большаков К.А. *Технология редких и рассеянных элементов*.– М.: Высшая школа, 1969.– Т.2.– 640с.
3. Na Ègele A., Gibson K., Glaser J., Meyer H.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999.– Vol.625.– С.1940–1943.
4. Zhang Z., Lu X., Yang S., Pan F. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012.– Vol.51.– 9713–9718.
5. Перепрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П. // *Труды Нижегородского государственного технического университета им. П.Е. Алексеева*, 1999.– №2.– С.228–236.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ИЗМЕРЕНИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.М. Максименков, М.А. Босякова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Н Страшко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tyzmax@bk.ru

Широта областей применения лития, обусловлена его уникальными физико-химическими свойствами такими как: высокий электрохимический потенциал, низкий коэффициент теплового расширения и каталитические свойства [1]. Увеличение потребления особо чистого литиего продукта, налагает требования к методам его определения.

Целью данной работы является подбор оптимальных условий количественного определения лития потенциометрическим методом в водных растворах в присутствии примесей.

Экспериментальная установка состоит из: потенциометра, литий-селективного электрода, стандартного лабораторного электрода для определения кислотности и электрода сравнения – хлорсеребряного. Опыты представляли собой последовательное измерение потенциала в потенциометрической ячейке с изменением од-

ного или нескольких параметров: кислотность, концентрация хлорида лития, концентрация примеси.

Согласно собранной потенциометрической ячейки, рабочий диапазон кислотности среды должен быть не менее 8 рН [2]. Для выбора регулятора кислотности проведено сравнение показаний литий-селективного электрода при разных содержаниях КОН и NH_4OH при постоянстве концентрации хлорида лития. Критерием выбора являлись изменение значения потенциала литий-селективного электрода при разных значениях кислотности. Эксперимент с введением КОН показал, что для концентрации хлорида лития 10^{-2} моль/л электрод проявляет различную чувствительность. Опыты с раствором NH_4OH также приводят к изменению чувствительности. Однако наилучших показаний удалось достичь при использовании NH_4OH в качестве регулято-