

5. Патент 2077158 РФ. Способ получения оксида цинка / В.Е. Половников, Е.К. Михальцов, И.А. Эстрин, В.Б. Игнатов // Оpub. 04.10.97. Бюл. № 10.
6. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. — 2002. — Т. 38. — № 9. — С. 1087–1090.
7. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 1. — С. 36–41.
8. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 4. — С. 88–93.
9. Заявка 2002116348 РФ. МПК⁷ C01G 9/02. Способ получения оксида цинка / Д.В. Коновалов, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, Е.А. Ханова // Приоритет от 17.06.02. Положительное решение от 18.08.2003.
10. Косинцев В.И., Пьянков А.Г., Коробочкин В.В., Серебрянская И.В. Исследование кинетики процесса окисления металлов электролизом на переменном токе. Выбор методики // Деп. в ОНИИТЭХИМ 18.07.86 № 897–ХП – 86.
11. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. — Киев: Наукова думка, 1972. — 156 с.
12. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. — Philadelphia: ASTM, 1967.
13. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока / Препринт № 31 // Томск: Изд-во Томского научного центра СО АН СССР, 1991. — 18 с.
14. Патент 2135411 РФ. Электрохимический способ получения оксида алюминия / В.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, Е.П. Ковалевский, Л.Д. Быстрицкий // Оpubл. 27.08.99. Бюл. № 24.
15. Mahamuni S., Borgohain K., Bendre B. S., Leppert V. J., Risbud S.H. Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots // J. of Applied Physics. — 1999. — V. 85. — № 5. — P. 2861–2865.
16. Kitano M., Shiojiri M. Electrochemical reactions of Zn in water and growth of ZnO particles // J. of Electrochemical Society. — 1997. — V. 144. — № 3. — P. 809–815.
17. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. — М., 1948. — 781 с.
18. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.-Л.: Госхимиздат, 1953. — 338 с.
19. Khalil A. M., Kolboe S. Surface characterization of some selected zinc oxide samples. II. Zinc oxide prepared by thermal decomposition of zinc carbonate // Surface Technology. — 1982. — V. 17. — № 1. — P. 49–60.
20. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // Pure and Appl. Chem. — 1985. — V. 57. — № 4. — P. 603–619.
21. Коновалов Д.В. Разработка процесса получения оксида цинка с помощью переменного тока промышленной частоты. Дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 2002. — 110 с.

УДК 669.2:66

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНАТОВ РЗЭ

М.Г. Штуца, А.В. Кардаполов, В.Б. Филиппов, Н.А. Сысина

ОАО "Чепецкий механический завод", г. Глазов
Тел.: (341-41)-9-64-58

Исследовано влияние различных факторов, действующих в процессе осаждения на структуру карбонатов редкоземельных элементов. Показана возможность управления процессом осаждения с целью получения частиц карбонатов заданного гранулометрического состава и морфологии частиц.

При обработке оптических стекол широко применяют полировальные порошки на основе оксидов редкоземельных элементов. В качестве исходных соединений при получении таких порошков используют сульфаты, оксалаты, карбонаты, фторкарбонаты и другие. Причем, как правило, структура исходного материала наследуется полировальными порошками в процессе их получения [1]. В то же время именно гранулометрический состав и морфология частиц определяющим образом влияют на свойства полировальных порошков.

Одними из наиболее часто используемых соединений для производства редкоземельных полировальных порошков являются карбонаты [2, 3].

В данной работе изучено образование частиц карбонатов редкоземельных элементов (РЗЭ) при осаждении их из раствора смеси хлоридов редкоземельных элементов цериевой группы в зависимости от условий проведения процесса.

Эксперимент

Работа проводилась на лабораторной установке. Схема установки приведена на рис. 1. Для исследований был сконструирован пятилитровый реактор из нержавеющей стали — 7, представляющий собой установленную в термостате с электрическим нагревателем — 5 ёмкость, снабжённую скоростной мешалкой ПЭ-8000 — 4, дозаторами растворов — пе-

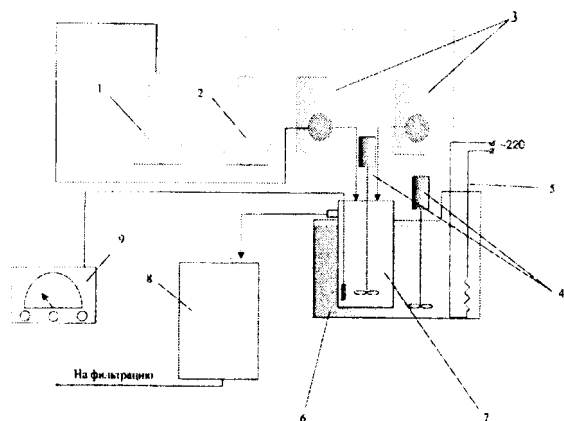


Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения соединений с заданной морфологией частиц

ристаллитические насосы фирмы "MasterFlex" – 3 и прибором контроля pH среды (pH-метр "ORION 420A") – 9. Исходный раствор и раствор осадителя подавались из емкостей – 1 и 2, подогреваемых до температуры, близкой к температуре в термостате. Продукт выводился из реактора в емкость – 8 через перелив.

Особое внимание было уделено конструкции реактора-кристаллизатора – 7. Для повышения турбулизации перемешиваемой среды в реакторе установлены 4 вертикальных Г-образных перегородки, расположенные у стенки реактора под углом 90° относительно друг друга. Мешалка снабжена двумя трехлопастными импеллерами пропеллерного типа.

В качестве исходного раствора использовали раствор хлоридов РЗЭ концентрацией 70 ± 1 г/л по сумме окислов РЗЭ и $\text{pH} = 1,0 \dots 1,26$. Раствор – осадитель Na_2CO_3 концентрацией 70 ± 1 г/л готовили из карбоната натрия марки "х.ч.". Ввод растворов осуществляли в воронку около мешалки на зеркало пульпы. Буферным раствором служил раствор NaCl

концентрацией 50 ± 1 г/л, приготовленный из хлорида натрия марки "х.ч."

Для поддержания в растворе ионной силы на постоянном уровне, обеспечивающем условия формирования монодисперсных кристаллов карбонатов РЗЭ, готовили маточный раствор NaCl концентрацией 50 г/л в количестве 1/5 от общего рабочего объема реактора. Данную концентрацию хлорида натрия поддерживали неизменной в процессе осаждения, для чего при постоянном перемешивании одновременно вводили растворы хлоридов РЗЭ и карбоната натрия с указанными выше концентрациями.

По окончании дозирования (в момент заполнения реактора до уровня перелива) пульпу агитировали 1,5 ч, после чего отключали перемешивание и полученный осадок карбонатов РЗЭ для совершенствования структуры частиц выдерживали под слоем маточного раствора ещё 22 ч.

Затем пульпу фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера, осадки карбонатов РЗЭ промывали тёплой водой (40°C) до остаточного содержания в промывной воде Cl^- -иона 0,1 г/л, сушили при температуре 140°C в сушильном шкафу до рассыпчатого состояния.

Концентрацию РЗЭ в растворах определяли комплексонометрически, плотность частиц – на приборе AccuPyc 1330, а гранулометрический состав – на приборе SediGraph 5100 фирмы MicroMeritics. Морфологические свойства исследовали с помощью растрового электронного микроскопа марки РЭМ–100У.

Обсуждение результатов

В ходе работ исследованы зависимости свойств получаемых продуктов от скорости вращения мешалки, температуры осаждения, скорости дозирования реагентов, pH среды, соотношения потоков

Таблица 1. Условия осаждения карбонатов РЗЭ

Номер образ-ца	Скорость перемешивания, об/мин	Температура, $^\circ\text{C}$	Скорость дозирования, мл/мин		Молярное соотношение введенных реагентов $\text{LnCl}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$, %	pH среды осаждения	Скорость фильтрации, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	Степень осаждения, %
			LnCl_3	Na_2CO_3				
1*	800	60	233	200	69	4,85	0,08	90
2*	800	45	278	242	70	6,18	1,1	98
3*	800	45	321	269	73	4,82	1,9	92
4*	800	45	217	183	70	5,36	1,3	85
5*	800	45	142	107	79	5,27	2,1	75
6	400	45	290	242	75	4,67	1,4	87
7	400	45	152	121	76	4,69	1,6	88
8	400	45	147	125	72	4,88	2,4	93
9	400	45	150	135	70	4,79	2,3	75

Примечание: * – тиксотропные карбонаты РЗЭ

Таблица 2. Физико-химические характеристики порошков карбонатов РЗЭ

Номер образца	Плотность, г/см ³	Средний диаметр, мкм	Размеры частиц в интервале, мкм, %					Морфологические свойства (электронный микроскоп, $\times 3000-20000$)
			>10	5...10	1...5	0,5...1	<0,5	
1	4,33	2,59	9,9	19,2	43,8	10,4	14,7	Частицы клубовидной формы с рыхлой пупырчатой поверхностью
2	4,22	1,24	1,7	3,8	53,9	18,3	22,3	Основная форма частиц – стержневидная
3	4,14	3,47	3,6	18,6	70,0	3,0	4,8	Основная форма – веретенообразная. Присутствует стержневидная форма (мало)
4	4,17	2,36	5,2	13,2	59,7	10,3	11,6	2 формы частиц – клубовидная (преобладает) и стержневидная
5	4,03	2,34	2,9	8,9	68,5	8,9	10,8	Основная форма – веретенообразная. Присутствует стержневидная форма (мало)
6	4,08	2,82	9,7	14,8	62,0	5,7	7,8	Основная форма – стержневидная. Присутствует веретенообразная форма (мало)
7	4,00	4,56	21,4	25,4	43,9	5,6	3,7	Основная форма – стержневидная. На поверхности некоторых стержней присутствуют пупырчатые выделения округлой формы
8	3,94	6,27	28,9	31,2	34,7	2,2	3,0	Частицы в виде стержней
9	4,07	3,28	18,1	18,1	48,5	5,7	9,6	Две формы частиц – клубовидная (преобладает) и стержневидная

исходных растворов и времени старения осадка. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Экспериментальные данные показывают, что скорость вращения мешалки влияет на размер и форму карбонатов РЗЭ. Так, при скорости вращения мешалки 400 об/мин получают крупные карбонаты (10...30 % составляет фракция более 10 мкм) в форме стержней. Увеличение скорости перемешивания до 800 об/мин приводит к измельчению частиц (10...40 % составляет фракция менее 1 мкм), при этом необходимо отметить, что осадок карбонатов РЗЭ является тиксотропным, т.е. течет при приложении к нему давления. Основная форма полученных при скорости перемешивания 800 об/мин карбонатов – веретенообразная.

Скорость фильтрации карбонатов, полученных при скорости перемешивании 400 об/мин выше, чем при 800 об/мин.

Температура осаждения также влияет на размер и форму карбонатов РЗЭ. Так, при 60 °С получаются плохо фильтрующиеся (скорость фильтрации 0,08 м³/м²·ч) осадки, которые представляют собой частицы клубовидной формы с рыхлой пупырчатой поверхностью и неравномерным гранулометричес-

ким составом (табл. 1, 2, образец 1). Скорость фильтрации осадков, полученных при температуре процесса 45 °С, на 2 порядка выше.

Скорость дозирования исходных растворов не влияет на размер и форму частиц карбонатов РЗЭ. Но с уменьшением скорости подачи исходных растворов с 300 мл/мин до 150 мл/мин улучшаются фильтрационные свойства осадков.

Зависимость степени осаждения карбонатов от pH среды в исследованном интервале (4,8...6,5) отсутствует.

Установлена обратно пропорциональная зависимость степени осаждения от мольного соотношения введенных реагентов LnCl_3 к Na_2CO_3 .

В то же время размер и форма частиц карбонатов РЗЭ при интенсивном перемешивании (800 об/мин) до определенных пределов (75...92 %) не зависит от степени осаждения (табл. 1, 2, образцы 3–5), основная форма частиц карбонатов – веретенообразная с преобладающей (60...70 %) фракцией 1...5 мкм.

При степени осаждения ≥ 98 % происходит измельчение продукта (табл. 1, 2, образец 2); при этом 40 % продукта составляет фракция с размером час-

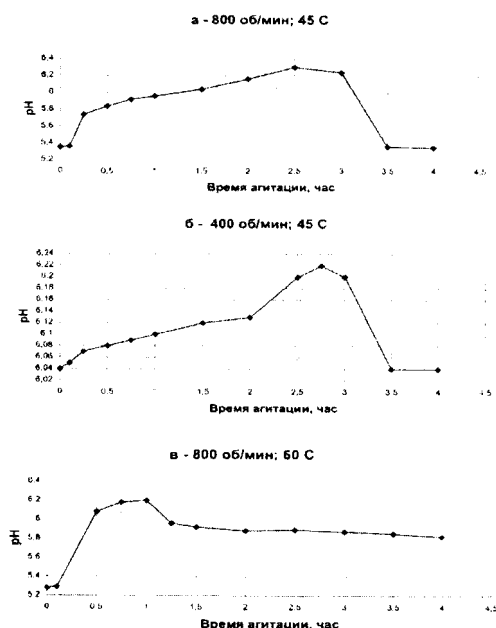


Рис. 2. Зависимость pH среды от времени агитации при различной скорости перемешивания и температуре

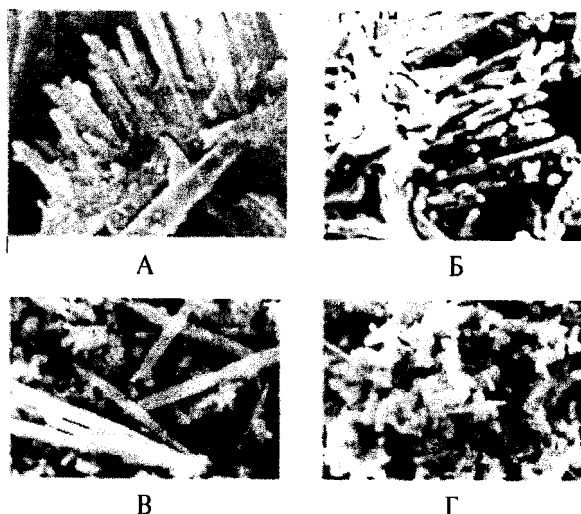


Рис. 3. Электронномикроскопические фотографии карбонатов РЗЭ полученных при различных скоростях перемешивания и времени старения осадка: А) 400 об/мин, 4 ч; Б) 400 об/мин, 22 ч; В) 800 об/мин, 4 ч; Г) 800 об/мин, 22 ч

тиц менее 1 мкм, частицы стержневидной формы.

Совершенно другая картина наблюдается при осаждении с перемешиванием при скорости вращения мешалки 400 об/мин. При низкой степени осаж-

дения (75 %) получаются частицы карбонатов клубовидной формы с небольшим присутствием стержневидной. Гранулометрический состав полученного при данной степени осаждения продукта, приведен в табл. 2, образец 9. Повышение степени осаждения до 93 % приводит к укрупнению частиц карбонатов и переходу их формы от клубовидной до стержневидной. При этом наблюдается укрупнение частиц продуктов (табл. 1, 2, образцы 6–8).

Во время работы наблюдали за изменением pH в процессе агитации (перемешивания) пульпы. Результаты приведены на рис. 2.

Показано, что в первые 5 мин перемешивания pH пульпы не изменяется и находится на том же уровне, при котором происходило осаждение, затем pH плавно в течение 2,5...3,5 ч возрастает до значения 6,2...6,3, что, по-видимому, свидетельствует о переходе аморфного состояния осадка в кристаллическое.

После этого происходит спад pH до первоначального значения, и далее pH практически не изменяется, т.е. наступает стадия совершенствования структуры осадка. Общая продолжительность стабилизации значения pH при температуре осаждения карбонатов РЗЭ 45 °C составляет 3,5...4,0 ч (рис. 2, кривые 1, 2). Увеличение температуры осаждения до 60 °C способствует уменьшению времени стабилизации pH среды до 1,5 ч (рис. 2, кривая 3).

Также исследовали зависимость размера и формы частиц от времени старения осадка под слоем маточного раствора. Установлено, что время старения осадка влияет на форму и гранулометрический состав частиц. Это наглядно просматривается на микрофотографиях (рис. 3).

Кристаллы, полученные при различных скоростях перемешивания и 4-х часовой выдержке осадка под слоем маточника, имеют форму стержней (400 и 800 об/мин) с присутствием в малом количестве веретенообразной формы (800 об/мин) (рис. 3, а, в).

22-х часовое старение осадка приводит к срастанию стержней между собой и появлению на них пупырчатых выделений (рис. 3, б, г), при этом частицы измельчаются.

Выводы

Установлено, что в процессе осаждения на структуру карбонатов редкоземельных элементов оказывает влияние скорость перемешивания растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходаков Г.С., Кудрявцева Н.Л. Физико-химические процессы полирования оптического стекла. — М.: Машиностроение, 1985. — 224 с.
2. Иванов Е.Н., Михайличенко А.И., Карманников В.П. Физико-химические основы и технология получения редкоземельных полирующих порошков // Цветные металлы. — 1991. — № 11. — С. 49–51.
3. Григорьева З.М., Курагина Н.М. Влияние температуры осаждения на состав карбонатов редкоземельных металлов. — Научные труды ГИРЕДМЕТа. — М.: ГИРЕДМЕТ, 1979. — Т. 9. — С. 60–63.