

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
СЕВЕРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

В. А. КАРЕЛИН, А. И. КАРЕЛИН

**ФТОРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТОВ
РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ**

Томск – 2004

рентабельного способа переработки ильменитовых, лопаритовых, танталит-колумбитовых, вольфрамсодержащих и молибденитовых концентратов с комплексным извлечением редких, редкоземельных металлов, порошков кремния и бора и их высокочистых соединений – оксидов, нитридов и карбидов.

Основные преимущества предлагаемого способа – это сокращение количества переделов в технологии, резкое уменьшение или полное исключение вредных для окружающей среды выбросов, снижение коррозионной активности применяемых сред, упрощение конструкций оборудования, увеличение его срока службы и снижение себестоимости товарной продукции.

Особое место уделено разработке фторидного способа вскрытия оксидных и сульфидных концентратов, способов разделения и электролитической переработки безводных фторидов титана, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, рения, редкоземельных элементов, кремния и бора с выделением элементного фтора, направляемого в качестве основного реагента в процесс фторирования исходных концентратов.

Одним из главных вопросов при создании любой технологии является выбор сырьевых источников. В данной работе авторы старались максимально приблизить предлагаемую фторидную технологию к источникам сырья, имеющим в настоящее время промышленное значение. Поэтому в качестве сырьевых источников выбраны титансодержащие шлаки восстановительной плавки ильменитовых концентратов Иршанского и Верхнеднепровского месторождений (Украина), лопаритовые концентраты Ловозерского месторождения (Россия, Кольский полуостров), молибденитовые концентраты Сорского ГОК (Россия, Хакасия) и др. В Томской области (Россия) возобновился интерес к разработке Туганского месторождения комплексного полиметаллического сырья. В настоящее время специализированное предприятие "Тугангеология" на базе Туганского месторождения ведет проектные работы по созданию производства с целью выпуска ильменитовых и цирконовых концентратов.

При создании фторидного способа переработки полиметаллических концентратов:

- проведено научное обоснование практической возможности использования процессов вскрытия полиметаллических концентратов элементным фтором;

- предложен двустадийный способ фторирования полиметаллических концентратов;

- рассчитан способ выделения тетрафторида титана из смеси фторидов трехступенчатой дистилляцией пентафторидов ниобия и тантала;

- для разделения фторидов металлов с незначительной разностью температур их кипения и отделения инертных газов, а также фторидов примесей предложен способ их разделения по молекулярным массам с использованием каскада газовых центрифуг, которые широко используются в промышленном масштабе в атомной промышленности при разделении изотопов урана;

- для переработки безводных фторидов обоснован электролитический способ получения редких металлов и элементного фтора из расплава эвтектики фторидных солей.

Фторидный способ переработки минерального сырья с использованием в качестве основного реагента рециклируемого элементного фтора может быть использован в производстве высокочистых порошков металлов, их оксидов, нитридов и карбидов практически всех химических элементов, образующих летучие фториды.

Излагаемый материал посвящен научному и техническому обоснованию наиболее прогрессивной и перспективной технологии получения высокочистых редких металлов и их химических соединений из оксидных и сульфидных концентратов. Способ фторирования с использованием в качестве основного реагента рециклируемого элементного фтора, разделение фторидов редких металлов, летучих фторидов примесей и инертных газов по их молекулярным массам в каскаде газовых центрифуг, применение электролитического извлечения редких металлов и элементного фтора из безводных фторидов в низкотемпературном расплаве фторидных солей являются новым направлением развития производства редких высокочистых металлов и новых конструкционных керамических материалов на основе их карбидов, нитридов, силицидов, боридов, карбосилицидов и композиционных материалов на основе этих соединений.

Новизна настоящего издания состоит в том, что в периодической печати и монографиях не освещена технология переработки оксидных и сульфидных концентратов фторидным способом.

Предлагаемая монография отвечает программам дисциплин "Технология неорганических фторидов" и "Химия и технология редких и рассеянных элементов", преподаваемых на старших курсах Северского государственного технологического института как по объему, так и по содержанию излагаемого материала.

Главы 1–5 написаны доктором технических наук В. А. Карелиным.

Введение, глава 6 и заключение – доктором технических наук, профессором А. И. Карелиным.

Авторы выражают глубокую признательность академику РАН, профессору В. М. Бузнику, заслуженному деятелю науки, доктору химических наук, профессору А. А. Копырину, доктору технических наук, профессору Э. Г. Ракову за полезные советы и предложения при написании рукописи монографии, ответственному редактору, доктору технических наук, профессору В. А. Матюхе.

Авторы признательны ректору Северского государственного технологического института, доктору технических наук, профессору А. Н. Жиганову, обеспечившему финансовую поддержку издания.

Авторы с благодарностью примут все замечания и пожелания читателей настоящей монографии.

ВВЕДЕНИЕ

Редкие элементы – это относительно малораспространенные в природе химические элементы. Их кларк ориентировочно составляет 0,01% мас. Перечень редких элементов точно не установлен и различен у разных авторов. В настоящее время к редким относят 60 элементов периодической системы им. Д. И. Менделеева, включая трансурановые элементы и благородные газы, из них около 50 – металлы.

На основании особенностей геохимии и технологии выделения редкие элементы делят на группы: *легкие элементы* – литий (Li), цезий (Cs), бериллий (Be) и стронций (Sr); *редкоземельные элементы* – иттрий, лантан и лантаноиды, к ним относят и скандий (Sc); *тугоплавкие элементы* – ниобий (Nb), тантал (Ta), молибден (Mo), вольфрам (W) и др.; *рассеянные элементы* – кадмий (Cd), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl), германий (Ge), селен (Se), теллур (Te) и др. К *рассеянными* относят также *легкий* редкий элемент рубидий (Rb), *редкоземельный* скандий (Sc) и *тугоплавкие* гафний и рений (Hf и Re); *платиновые металлы* – рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt), золото (Au) и серебро (Ag), являющиеся также *благородными металлами*; *радиоактивные элементы* – уран (U), торий (Th) и др.; *благородные газы* – гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe) и радон (Rn).

Традиционно к редким элементам относят титан (Ti), хотя для этого нет достаточных оснований – природные запасы его значительны (в земной коре содержание титана составляет 0,57% мас.), и добывается он в значительных количествах.

Наиболее общий, исторически сложившийся признак редких металлов – сравнительная новизна их применения в технике. Это обусловлено прежде всего тем, что большинство редких металлов было открыто лишь в конце XVIII и XX веках, и, естественно, прошел определенный период до начала их использования. Существенными препятствиями в их освоении являлись сложность и высокая стоимость технологии извлечения

редких металлов в чистом виде, а также сильное техногенное воздействие человека с ростом антропогенной нагрузки на биосферу за счет сброса в окружающую среду большого количества жидких, газообразных и твердых химически вредных отходов при производстве редких металлов.

Первоначально понятие редкий металл связывали с металлами, мало или совсем не используемыми в технике. В настоящее время для ряда редких металлов этот термин утратил свое первоначальное значение, т. к. они широко применяются в различных областях техники, существование некоторых отраслей промышленности немыслимо без их использования. За рубежом редкие металлы иногда называют "менее обычные металлы" (Less common metals). Это металлы, масштабы производства, ассортимент товарной продукции, состояние технологии и области применения которых еще не стабилизировались и продолжают быстро развиваться.

Тугоплавкие металлы расположены компактной группой в середине периодической системы элементов им. Д. И. Менделеева (в IV, V и VI группах), обладают близким характером электронного строения атомов, относясь к металлам переходных групп с достраивающимися *d*-уровнями при переходе от одного элемента к соседнему. Эти металлы характеризуются высокими температурами плавления (от 1671 °С – для титана до 2470 °С – для ниобия, 2620 °С – для молибдена, 3015 °С – для тантала и 3420 °С – для вольфрама) и рядом близких химических свойств. Переменная валентность, обуславливающая многообразие химических соединений, образование характерных бескислородных тугоплавких коррозионноустойчивых соединений типа металлоподобных высокоэлектро- и теплопроводных, высокотвердых (у некоторых соединений твердость выше, чем у алмаза), высокопрочных конструкционных керамических материалов на основе нитридов, карбидов, а также силицидов, боридов, карбосилицидов, карбоборидов и др.

Редкоземельные металлы – лантан и лантаноиды, отличаются одинаковым строением наружных электронных оболочек их атомов (при переходе от одного элемента к другому достройка электронами происходит на низшем *4f*-уровне), поэтому они обладают весьма близкими химическими свойствами и всегда сопутствуют один другому в сырье.

Области применения редких элементов и их химических соединений многообразны. Эти вещества входят в состав легких, жаропрочных, морозоустойчивых, сверхтвердых, магнитных, коррозионноустойчивых сплавов и нового класса керамических конструкционных материалов (изде-

лий из "тонкой керамики"), а также в состав полупроводников, сегнетоэлектриков, сверхпроводников, проводников "с памятью", материалов для оптических квантовых генераторов и т. д.

В рамках одной монографии трудно осветить вопросы синтеза всех редких элементов и их многообразных химических соединений. Нами выбраны и более подробно рассмотрены вопросы по созданию новых технологий при переработке конкретных концентратов редких металлов: оксидных (ильменитовых и лопаритовых), сульфидных (молибденитовых и шеелитовых).

Ильменит (метатитанат железа $FeTiO_3$) – наиболее распространенный минерал титана, который впервые найден на Урале в Ильменских горах. Важнейший источник ильменита – месторождения титаномагнетитов, крупнейшие из которых находятся в Австралии, США, Канаде, Украине, России, Скандинавии и Бразилии.

Следует отметить одну немаловажную особенность в использовании титана и его соединений. Так, в 1985 г. мировое производство металлического титана составило всего лишь 30000 т, а неорганического пигмента (TiO_2) – от 2,3 до 2,6 млн т. Несмотря на вышеуказанные уникальные свойства высокочистого титана и его соединений, они производятся в мире в незначительных количествах (кроме пигментного TiO_2 для алкидных красок и различных наполнителей). Грубо говоря, человечество тратит природные ресурсы такого важного элемента, как титан, в основном на раскрашивание оборудования и бытовых предметов. Для других целей титан дорог, поэтому используется только для военных целей и, в незначительных количествах, в других отраслях промышленности.

Кроме высокой стоимости производства при использовании серно-кислотной технологии переработки ильменитовых концентратов происходит существенное загрязнение окружающей среды. Экономическая и социальная комиссия Европейского экономического сообщества (ЕЭС) специально занимается рассмотрением вопросов, связанных с охраной окружающей среды от загрязнения отходами производства диоксида титана. Она подавала в Европейский суд несколько жалоб на различные зарубежные фирмы, производящие пигментный диоксид титана. Они обвинялись в загрязнении окружающей среды сбросами сульфата кальция. Западногерманским фирмам "Кронос титан" и "Пигмент хеми", ежегодно сбрасывающим в море 750 тыс. т сульфатных отходов, предъявляют претензии в нанесении большого урона рыболовству. Аналогичные обвинения были предъявлены также западногерманской фирме "Байер", сбрасывающей сульфатные отходы в Северное море, расположенной на

побережье Нидерландов. Итальянская фирма "Монтэдисон" на единственном заводе в Скарлино (Тоскано) мощностью 54 тыс. т/год диоксида титана не укладывается в норму сброса в Средиземное море нейтрализованных отходов в виде загрязненного сульфата кальция, установленную властями г. Ливорно в количестве 2600 т сульфата кальция в сутки или 780000 т/год. Другой завод в Спинетта-Маренго эта фирма вынуждена была закрыть по той же причине и ограничить производство диоксида титана. Фирмой "БТЛ тиоксайд" (Великобритания) закрыт завод в Биллингеми мощностью 32 тыс. т, работающий по сульфатному методу.

Хлоридный способ производства диоксида титана считается более благоприятным в экологическом отношении. Однако и в этом случае, образуются огромные количества газовых, жидких и твердых хлоридных производственных сбросов.

В хлоридном способе получения диоксида титана периодически выводится отработанный расплав хлоридов состава (% мас.): 30–40 KCl; 25–35 MgCl₂; 10–20 (FeCl₂, FeCl₃, MnCl₂); 7–9 C; 3–6 SiO₂; 2–5 NaCl; 2–4 CaCl₂; 0,5–1,0 TiO₂ в количестве до 200 кг на 1 т тетрахлорида титана. Общее извлечение титана в очищенный хлорид не превышает 89% мас. Следовательно, при производстве 1 т диоксида титана образуется 0,53 т отходов в виде солей хлоридов. При мировом производстве пигментного диоксида титана 2750 тыс. т/год будет образовываться 1467 тыс. т/год или 4890 т/сут вредных хлоридных производственных твердых отходов (при условии перевода всех заводов на хлоридную технологию).

Кроме твердых отходов, в хлоридном способе производства диоксида титана в окружающую среду сбрасывают большие количества жидких и газообразных отходов.

Так, при хлоридной переработке ильменитовых концентратов при выпуске титановой губки на Березниковском титано-магнелиевом комбинате в производственную канализацию и "могильники" сбрасывают 5,6 тыс. м³/сут сильно загрязненной воды. Кроме того, в промливневую канализацию и далее в реку Каму сбрасывают 8,1 тыс. м³/сут загрязненной воды (с превышением норм сброса по титану – в 6,2 раза, по железу в 45 раз, по хлору в 210 раз, а также по другим компонентам).

Ежегодные газовые сбросы составляют в год по: хлору – 176 т, хлороводороду – 108 т, оксиду углерода – 529 т, диоксиду серы и летучим органическим соединениям – 135 т.

При очистке газообразных выбросов получают и захоранивают в шламонакопителе отработавшего известкового молока – 91375 т/год и

продуктов распада гипохлорита кальция Ca(OCl)₂ (в виде хлорида кальция) – 84589 т/год.

В центральной части Кольского полуострова России в горном массиве, высоко поднятом над окружающей равниной, расположено Ловозерское месторождение – крупнейшая в мире **минерально-сырьевая база оксидов редких (титана, ниобия, тантала) и редкоземельных элементов**.

Почти все они концентрируются в двух минералах: лопарите (14 элементов периодической системы) и эвдиалите (12 элементов), которые хорошо обогащаются и перерабатываются с получением целой гаммы редких металлов, индивидуальных оксидов и других химических соединений, без которых невозможен технический прогресс в новейших областях науки, техники и технологии.

Основной промышленный способ переработки лопаритовых концентратов – хлоридный. Он аналогичен используемому при переработке ильменитовых концентратов, но обладает еще большей сложностью и многостадийностью. Естественно, что при промышленной переработке лопаритовых концентратов хлоридным способом также образуются и сбрасываются в окружающую среду огромные количества химически вредных газообразных, жидких и твердых технологических отходов.

В Хакасии (г. Сорск, Россия) на Горнообогатительном комбинате в промышленном масштабе добывают **сульфидные молибденитовые концентраты, содержащие редкие металлы – молибден и рений**. Традиционная технология переработки таких концентратов с выпуском высокочистых редких металлов – молибдена и рения – многопередельна, имеет высокую стоимость и приводит к нарушению экологической обстановки.

На наш взгляд, более прогрессивным и перспективным направлением в переработке оксидных ильменитовых и лопаритовых, а также сульфидных молибденитовых концентратов является фторидный способ.

В предлагаемой монографии выполнено концептуальное обоснование возможности проведения технологических процессов:

- фторирования оксидных и сульфидных концентратов редких металлов элементарным фтором в две стадии;
- разделения безводных фторидов на индивидуальные вещества;
- электролитического разложения этих фторидов с получением высокочистых порошков редких, редкоземельных металлов и элементарного фтора, возвращаемого в процесс фторирования исходных концентратов.

Получаемые электролитические порошки редких и редкоземельных металлов являются сырьевым материалом для осуществления процесса синтеза высокочистых нитридов, карбидов, силицидов, боридов, карбосилицидов, карбоборидов и других материалов с уникальными свойствами. Использование в качестве основного реагента *рециркулирующего элементного фтора* приводит к практически полному исключению образования и сброса в окружающую среду технологических отходов при промышленной переработке оксидных и сульфидных концентратов редких металлов.

Глава 1

ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ И ВЫБОР НОВОГО НАПРАВЛЕНИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ИЛЬМЕНИТОВЫХ И ЛОПАРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

1.1. Ильменитовые концентраты

Постоянными поставщиками ильменитовых концентратов в Россию являются Верхнеднепровский горнометаллургический и Иршанский горнообогатительный комбинаты (ГОК) на Украине.

Примерный химический состав концентрата Верхнеднепровского горнометаллургического комбината (% мас.): $\text{TiO}_2 > 63,3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 26,2$; $\text{CaO} < 0,15$; $\text{MgO} < 0,41$; $\text{MnO} < 0,76$; $\text{SiO}_2 < 1,54$; $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,61$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 1,16$; $\text{V}_2\text{O}_5 < 0,21$.

Примерный химический состав концентрата Иршанского ГОК (% мас.): $\text{TiO}_2 > 50$; $\text{FeO} < 33,5$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10,5$; $\text{MgO} < 0,7$; $\text{MnO} < 0,7$; $\text{SiO}_2 < 1,9$; $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,7$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0,05$; $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,01$; V_2O_5 – следы.

С целью понижения концентрации оксидов железа проводят восстановительную плавку ильменита с получением чугуна и титанового шлака. Процесс восстановления осуществляют в электродуговой печи, конструкция которой подобна применяемой в производстве ферросплавов. Восстановителем служит измельченный до размера 3–4 мм кокс или антрацит. Количество восстановителя рассчитывают так, чтобы получить шлак с содержанием закиси железа 3–5%. Выплавить шлаки с более низким содержанием FeO без добавок флюсов трудно, т. к. они тугоплавки и быстро застывают.

Шлак и чугун периодически сливают через летку в печи в общую изложницу, футерованную шамотным кирпичом. Температура титанового шлака на выпуске из печи составляет 1570–1650 °С. После расслаивания и затвердевания шлак и чугун разделяют.

На зарубежных предприятиях (США, Канада, Англия) до последнего времени в качестве титаносодержащего сырья использовались высокообогащенные рутиловые концентраты (94–96% TiO_2), что существенно упрощало технологию. В связи с сокращением запасов рутила различными фирмами разрабатываются процессы и организуется производство "искусственного рутила" из ильменитовых концентратов. При этом во всех процессах получения "искусственного рутила" предусматривается селективное восстановление железа, а в большинстве вариантов восстановлению предшествует окислительный обжиг ильменитового концентрата. Продукт обжига восстанавливают углем (при 1100–1200 °С), водородом (при 900 °С) или природным газом (при 1050–1100 °С). Из восстановленного материала искусственный рутил получают выщелачиванием железа соляной кислотой или селективным хлорированием железа хлором при 700–800 °С с возгонкой и конденсацией хлорного железа. После отделения железа полученный продукт содержит 90–96% TiO_2 .

Существуют другие способы концентрирования титана, например способом карбидизации ильменитового концентрата нагреванием в смеси с углем при температуре 1900–2000 °С ильменит восстанавливают с образованием карбида титана и железа (чугуна).

Однако все способы получения "искусственного рутила" или карбида титана сильно усложняют технологию и увеличивают стоимость переработки ильменитовых концентратов.

Поэтому в России на Березниковском титано-магниевом комбинате при переработке ильменитовых концентратов используется только процесс восстановительной плавки этих концентратов.

Полученный в результате восстановительной плавки титаносодержащий шлак имеет состав (% мас.): 82–87,5 TiO_2 ; 2,7–6,5 FeO ; 2,8–5,6 SiO_2 ; 0,3–1,2 CaO ; 2–6 Al_2O_3 ; 2–5,6 MgO ; 1–1,5 MnO ; 0,15 V_2O_5 ; 0,2–1,7 Cr_2O_3 .

Характерная особенность титаносодержащего шлака состоит в том, что он рассыпается в процессе охлаждения на воздухе. Это обусловлено протекающим окислением низших оксидов титана и железа с образованием диоксида титана (рутила) и закиси-окиси железа.

Титановые шлаки являются товарной продукцией рудных и горнообогатительных предприятий, которые затем перерабатываются по хлоридной технологии до тетраоксида титана, диоксида титана или металлической титановой губки.

Процесс хлорирования титаносодержащих шлаков осуществляют элементарным хлором в расплаве солей хлоридов щелочных и щелочнозе-

мельных металлов. Этот процесс описан ниже для случая переработки более сложных по химическому составу лопаритовых концентратов.

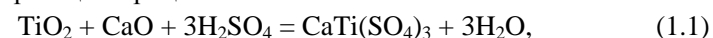
1.2. Лопаритовые концентраты

Обычно рудные лопаритовые концентраты перерабатывают до металлов (Ti , Nb , Ta) или до их химических соединений трех типов: оксиды (TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5), фторидные комплексные соли (K_2TiF_6 , K_2NbF_7 , K_2TaF_7) и хлориды (TiCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5). При переработке лопаритовых концентратов дополнительно производят карбонаты, оксиды или металлы в разделенном виде или в виде смеси (мишметалл) редкоземельных элементов, а также оксиды стронция и тория.

Сернокислотный способ переработки лопаритовых концентратов основан на их разложении серной кислотой и разделении титана, ниобия, тантала и редкоземельных металлов (РЗМ) с использованием различий в растворимости двойных сульфатов этих элементов.

Лопаритовые концентраты разлагают 85%-й серной кислотой при температуре 150–250 °С, расходе кислоты 2,78 т на 1 т концентрата, измельченного до крупности 95% – 0,074 мм. Добавление сульфата аммония в количестве 0,2 т на 1 т концентрата к серной кислоте предотвращает спекание реагирующей массы и повышает извлечение титана, ниобия и тантала в раствор. Время полного разложения лопаритового концентрата составляет 20–30 мин (степень вскрытия 99%). К концу разложения получают сухую массу (плав).

Основные реакции процесса:



Тантал и ниобий в присутствии больших количеств титана входят в состав двойных сульфатов титана в виде изоморфной примеси.

Продукт сульфатизации выщелачивают водой. В твердой фазе остается большая часть РЗМ в форме малорастворимых двойных сульфатов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{PЗМ})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и их изоморфной смеси с CaSO_4 . В раствор переходят титан, ниобий и тантал. Титан находится в растворе в виде TiOSO_4 , ниобий и тантал, вероятно, в форме сульфатов $\text{R}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$.

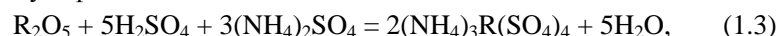
Для отделения титана от ниобия и тантала можно использовать способ осаждения малорастворимой двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с помощью сульфата аммония.

При суммарной концентрации серной кислоты и сульфата аммония от 400 до 600 г/дм³ (например, 400 г/дм³ H₂SO₄ и 200 г/дм³ (NH₄)₂SO₄) растворимость двойной соли титана равна 2,5–5 г/дм³.

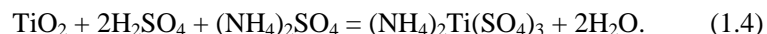
Раствор после отделения титана может быть направлен на извлечение и разделение ниобия и тантала методом экстракции.

Термическое разложение (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O приводит к получению технического диоксида титана.

Другой вариант разложения лопаритовых концентратов состоит в их обработке смесью серной кислоты с сульфатом аммония (2,78 т 85%-й серной кислоты, 1,4 т сульфата аммония на 1 т концентрата) при температуре 230–300 °С. В этом случае в результате разложения образуются двойные сульфаты ниобия, тантала и титана:



где R – Nb, Ta,



При выщелачивании продукта разложения (плава) тантал и ниобий переходят в раствор в форме сульфатных комплексов, тогда как двойной сульфат титана гидролизует и выпадает в осадок в форме труднорастворимой соли (NH₄)₂Ti(SO₄)₃·H₂O. В осадке остаются также РЗМ в составе двойных сульфатов. Раствор направляют на извлечение и разделение тантала и ниобия методом экстракции.

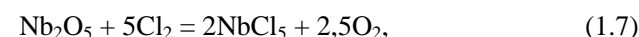
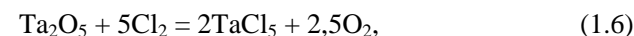
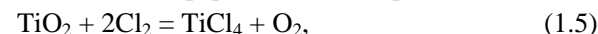
Твердый остаток требует сложной переработки по разделению титана и РЗМ.

Недостатками сернокислотного способа переработки лопаритовых концентратов являются многостадийность периодических процессов, использование огромных количеств химических реагентов и, как следствие, получение больших количеств жидких и газообразных сбросов химических соединений, загрязняющих окружающую среду и открытые водоемы. Сернокислотный метод не обеспечивает четкого разделения ценных составляющих лопарита, в результате чего получается продукция технической чистоты, поэтому необходима ее дальнейшая сложная переработка. В результате возрастают эксплуатационные расходы и падает рентабельность производства.

По этим причинам сернокислотный способ переработки лопаритовых концентратов не используется в настоящее время в России в промышленном масштабе.

Считается, что все ценные составляющие лопаритовых концентратов наиболее просто можно извлечь способом хлорирования элементарным

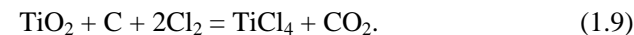
хлором. Различия в летучести образующихся хлоридов позволяют разделить основные компоненты концентрата. Хлориды титана, ниобия и тантала, имеющие сравнительно низкие температуры кипения, в процессе хлорирования уносятся с отходящими газами и улавливаются в конденсационных устройствах. Высококипящие хлориды РЗМ, а также натрия и кальция остаются в печном остатке в форме сплава хлоридов:



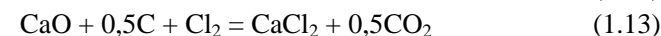
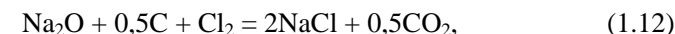
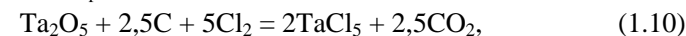
Все указанные реакции хлорирования оксидов элементарным хлором являются эндотермическими и протекают с большим поглощением тепла. Даже при 800–1000 °С эти реакции протекают с малой скоростью и весьма низким использованием хлора.

Например, изменение стандартного изобарного потенциала (энергии Гиббса) реакции (1.5) при 1000 К ΔG_{1000 К} составляет 127,1 кДж/моль, константа равновесия K_p = 2,24·10⁻⁷, равновесное давление паров TiCl₄ – 4,78·10⁻⁴ мм рт. ст. Это соответствует весьма малой концентрации паров TiCl₄, равной 0,05% об.

Для изменения термодинамического равновесия, увеличения скорости реакции (1.5), повышения степени использования хлора и повышения концентрации TiCl₄ в газовой смеси в реакционную систему вводят углерод, который связывает выделяющийся кислород. При этом реакция становится экзотермической и протекает со значительной убылью энергии Гиббса:

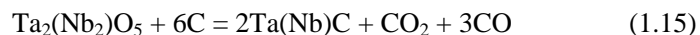


При 1000 К для реакции (1.9) ΔH_{1000 К} = –217,3 кДж/моль, ΔG_{1000 К} = –272,53 кДж/моль, K_{p 1000 К} = 10^{14,2}.



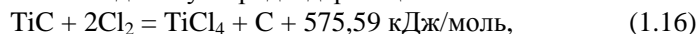
Углерод в реакционную систему можно вводить различными методами. Так, например, можно карбидизировать непосредственно лопаритовые концентраты в высокотемпературных печах при 1800–2000 °С.

Уголь или кокс берут в таком количестве, чтобы перевести все оксиды в карбиды:



Карбидный спек (или сплав) измельчают и обрабатывают водой и кислотой. При этом карбиды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов в отличие от карбидов титана, ниобия и тантала разлагаются.

Карбиды титана, ниобия и тантала хлорируют элементарным хлором в печах кипящего слоя при температуре в среднем на 300° ниже, чем температура смеси оксидов и углеродсодержащего восстановителя:



Полученные хлориды разделяют фракционной конденсацией. К недостаткам метода ввода углерода непосредственной карбидизацией лопаритовых концентратов относится сложность аппаратурного оформления непрерывного процесса карбидизации. Кроме того, выщелачивание карбидов связано с выделением больших количеств ацетилена и других непредельных углеводородов. Поэтому необходимо производить большие капитальные затраты на охрану труда.

Такой метод введения углерода в реакционную среду при переработке лопаритовых концентратов в настоящее время в промышленности не используется.

В производственной практике применяют хлорирование лопаритовых концентратов элементарным хлором в смеси с углем или коксом. Перед хлорированием лопаритовые концентраты в виде шихты брикетируют с коксом (углем) или хлорируют смесь концентрата с коксом (углем) в расплаве хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Хлорирование брикетированной шихты включает процессы приготовления брикетов, их хлорирования в шахтном хлораторе и отдельной конденсации хлоридов.

Измельченные лопаритовые концентраты и восстановитель – кокс с размером частиц (0,15–0,18 мм) – смешивают в нужном соотношении в шнековых, лопастных или иного типа смесителях. В смесь перед брикетированием вводят связующий материал – нефтяной или каменноугольный пек, смолу, сульфитно-целлюлозный щелок, количество которых определяется опытным путем. Оно колеблется в пределах от 20 до 30% относительно лопаритового концентрата. Перед прессованием смесь прогревают для размягчения связующего материала (пека, смолы) до

$280\text{--}320^\circ\text{C}$ с помощью пара, поступающего в паровую рубашку смесителя. Примерные размеры подушкообразных брикетов $50 \times 40 \times 35$ мм. Для повышения прочности брикетов, удаления из них влаги и летучих составляющих, повышения пористости (газопроницаемости) брикеты прокаливают, т. е. нагревают без доступа воздуха при температуре $800\text{--}850^\circ\text{C}$. Процесс проводят в прокалочных печах периодического или непрерывного действия. Хлорирование брикетов обычно проводят в шахтных электропечах с диаметром шахты 4,5–6 м и высотой до 8 м. Печь футерована плотным шамотным или динасовым кирпичом. В нижнюю часть печи вводят два ряда угольных электродов (по три электрода в каждом ряду под углом 120°). Пространство между электродами заполнено насадкой из угольных цилиндров, которая служит электросопротивлением, позволяющим создать необходимую температуру в печи ($800\text{--}900^\circ\text{C}$). К электродам подводят электрический ток напряжением 60–100 В. Напряжение понижают по мере нагревания насадки.

Брикеты загружают в печь через герметизированное загрузочное устройство, заполняющее часть пространства печи насадкой. Регулируя высоту твердой фазы в печи и скорость подачи хлора, процесс проводят, используя теплоту реакции хлорирования и исключают или значительно снижают подвод тепла.

Хлор из цистерн, расположенных в специальном помещении, поступает в хлоропровод и затем в печь через фурмы, расположенные ниже верхнего ряда электродов.

В процессе работы печи необходимо контролировать расход хлора и брикетов, давление газов в печи, их температуру и состав отходящих газов.

Соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ в отходящих газах шахтного хлоратора колеблется от 6:1 до 8:1, т. е. преобладает CO :



Кроме реакции (1.18) необходимо учитывать и реакцию образования фосгена:



Равновесное давление фосгена в газовой фазе на 2–3 порядка ниже равновесного давления хлора. Парогазовая смесь, содержащая летучие хлориды титана, ниобия, тантала, железа, кремния и алюминия, поступает в систему конденсаторов. В первом из них при температуре 160--

180 °С конденсируются твердые хлориды и оксихлориды ниобия и тантала (NbOCl_3 , NbCl_5 , TaOCl_3 , TaCl_5) вместе с хлоридами железа и алюминия. Второй конденсатор служит для конденсации тетрахлорида титана. Для этих целей чаще всего используют оросительные конденсаторы с орошением жидким охлажденным TiCl_4 . В этот конденсатор могут попасть уносимые потоком газа хлориды ниобия и тантала, а также хлорид железа. Кроме того, вместе с TiCl_4 конденсируется SiCl_4 , который растворим в жидком хлориде титана. После второго конденсатора газы, в которых содержатся некоторые количества хлора, а также пары HCl и фосгена COCl_2 , поступают в санитарный скруббер, где их орошают известковым молоком для связывания хлора.

Образующиеся в результате хлорирования нелетучие хлориды РЗМ, кальция и натрия при температуре 800–900 °С плавятся и стекают через угольную насадку на под печи и периодически выпускаются наружу.

Таким образом, в результате хлорирования брикетов лопаритовых концентратов в смеси с восстановителем получают три продукта: плав хлоридов РЗМ, содержащий примесные элементы, конденсат хлоридов ниобия и тантала с примесями хлоридов железа и алюминия и технический тетрахлорид титана, которые подвергаются очистке и разделению стандартными способами.

Технология хлорирования брикетированной шихты в шахтной печи имеет существенные недостатки: операции приготовления брикетов и их прокалки связаны со значительными затратами, длительность работы печи ограничена необходимостью ее остановки и выгрузки непрохлорированного остатка.

По этим причинам в настоящее время хлорирование брикетированной шихты в промышленной практике не используется. На единственном в России предприятии, перерабатывающем лопаритовые концентраты в промышленном масштабе, нашел применение более прогрессивный способ хлорирования в солевом расплаве.

Благодаря эффективному массо- и теплообмену в перемешиваемом барботирующим хлором расплаве обеспечивается относительно высокая скорость процесса и соответственно высокая удельная производительность хлоратора. Процесс хлорирования осуществляется непрерывно. Удельная производительность хлоратора составляет 5–6 т/(м²·сут), его сечение – 1,2–1,5 м².

Измельченный лопаритовый концентрат и пековый кокс в отношении 5:1 загружают шнековым питателем на зеркало расплава при 950–1000 °С.

В нижнюю зону хлоратора через фурмы подают элементный хлор, который барботируют через расплав. Проходя через слой расплавленных хлоридов, хлор нагревается и вступает во взаимодействие с диспергированными в расплаве лопаритовыми концентратами и углеродом. Солевая ванна состоит из хлоридов РЗМ, натрия и кальция, образующихся при взаимодействии концентрата с хлором, т. е. хлорирование осуществляется без введения дополнительных плавких компонентов.

Образующийся при хлорировании расплав периодически по мере накопления сливают и направляют на дальнейшую переработку.

Содержание лопаритовых концентратов в расплаве поддерживают в пределах до 1,5% мас., углерода 2–3% мас., высота слоя расплава 2,8–3,5 м. Степень использования хлора 95–98%.

Состав расплава (% мас.): CeCl_3 – 25–30, LaCl_3 – 15–18, Σ (NdCl_3 и PrCl_3) – 10–12, NaCl – 15, SrCl_2 – 2, CaCl_2 – 20, ThCl_4 – 0,05–0,15.

Для снижения вязкости расплава хлоридов концентрация лопарита в нем не должна превышать 2% мас. Хлор не должен содержать примесей влаги и кислорода, т. к. в процессе хлорирования будут образовываться оксихлориды лантана и празеодима (LaOCl и PrOCl), практически нерастворимые в хлоридах щелочных металлов, что приводит к повышению вязкости расплава и забивке хлоропроводов.

В процессе хлорирования лопаритового концентрата с коксом в расплаве хлоратора накапливается до 5–7% мас. нерастворимого остатка. В этом остатке содержится до 40% мас. диоксида кремния, который образуется в результате разложения алюмосиликатов и вторичных реакций взаимодействия тетрахлорида кремния с легко хлорируемыми оксидами редкоземельных металлов, кальция и натрия, входящими в состав лопарита. Диоксид кремния до 40% мас. хлорируют и удаляют в виде тетрахлорида, а также частично происходит его вынос потоком парогазовой смеси (ПГС) в виде диоксида.

Для удаления диоксида кремния с ПГС в виде пылевидных частиц и исключения его накопления в расплаве хлоратора необходимо поддерживать минимальную концентрацию оксихлоридов РЗМ в расплаве хлоридов, что достигается при содержании лопарита в расплаве не более 2% мас.

При большей концентрации лопарита повышается вязкость расплава и происходит накопление диоксида кремния в расплаве.

Расход элементного хлора составляет 1,36 т на 1 т концентрата.

Ввиду высокого коррозионного воздействия расплава и газовой фазы на материал оборудования при температуре хлорирования 950–1000 °С,

его подвергают сложной многослойной защите коррозионностойкими материалами.

Металлический кожух хлоратора футеруют слоями асбеста, диабазовой плитки, шамотного и высокоглиноземистого кирпича. Общий коллектор и газоходы от хлоратора к системе конденсации футеруют изнутри огнеупорным кирпичом и снаружи охлаждают. Арочный свод хлоратора изготавливают из высокоглиноземистого огнеупора. По результатам испытаний огнеупоров в различных узлах хлораторов установлено, что в условиях хлорирования лопаритового концентрата с коксом наибольшую термическую и химическую стойкость имеют каолиновые высокоглиноземистые и графитовые материалы.

Непрерывная работа хлоратора осуществляется в течение 12–13 месяцев, после чего необходимо проведение капитального ремонта или замена его на новый.

Сливаемый из хлоратора расплав хлоридов РЗМ содержит непрохлорированный остаток в виде кокса, кремнезема и непрохлорированного концентрата.

Очистку расплава хлоридов от нерастворимого остатка осуществляют отстаиванием или фильтрацией. Отстаивание обеспечивает очистку от непрохлорированного остатка на 80%, от кокса на 95%, однако требует возврата осадка (пульпы) в хлоратор.

Поэтому применяют фильтрование непосредственно в хлораторе. Фильтрующие элементы размещают в шахте хлоратора или в стенке между хлоратором и миксером. Фильтрующие элементы выполнены в виде полых блоков из графита или высокоглиноземистого бетона. Циркулирующий в хлораторе расплав непрерывно очищает и обновляет фильтрующую поверхность от непрохлорированного остатка (степень очистки 96–98%), от кокса (100%).

При производительности хлоратора 5 т/(м²·сут) и перепаде уровней расплава в рабочих зонах миксера примерно 1000 мм скорость фильтрации составляет 3,2 т/(м²·сут).

Срок службы таких фильтров из графита в условиях хлорирования не превышает 3–4 месяца.

Отфильтрованный плав РЗМ содержит (в пересчете на оксиды, % мас.): сумма Ln₂O₃ – 39–41; CaO – 9–10; нелетучий остаток – 20,2; C < 0,01; Nb₂O₅ < 0,01.

На последующих этапах развития технологии было достигнуто улучшение показателей хлорирования, что позволило отбирать сплав РЗМ непосредственно из зоны хлорирования без его фильтрации. По-

этому в настоящее время на Соликамском магниевом заводе миксер и фильтрующие элементы при хлорировании не используются.

Источником тепла для процесса хлорирования является тепло экзотермической реакции взаимодействия углерода с хлором. Избыточное тепло отводят из системы с помощью пылегазовой смеси и расплава РЗМ при его удалении.

В начале процесса хлорирования реакцию систему разогревают за счет электрообогрева графитовых стержней, замкнутых на расплав. Для того чтобы электроды не разрушались, их охлаждают с помощью специальных водоохлаждаемых штанг. В случае необходимости система электродов может использоваться в качестве теплоотводных устройств.

ПГС, выходящую из хлоратора, подвергают солевой очистке от хлоридов алюминия и железа, от оксидов титана, ниобия и тантала, а также от аэрозолей высококипящих хлоридов РЗМ и тория. В промышленной практике для работы в солевом оросительном фильтре (СОФ) используют отработавший электролит магниевое производства, содержащий хлориды натрия и калия. Расход этого электролита составляет 50–60 кг на 1 т лопаритового концентрата. Выход отработавшего расплава на 1 т хлорируемого концентрата составляет 120–150 кг.

В расплаве СОФ примерно 50% от общего содержания титана, ниобия и тантала находится в форме оксидов, что объясняется пылеуносом, взаимодействием хлоридов с влагой, кислородом и вторичными реакциями. С целью снижения потерь ценных компонентов с отработавшим расплавом, а также для солевой очистки рекомендуется орошаемый расплав обрабатывать хлором для "дохлорирования" оксидных соединений. Подачу расплава для орошения насадки производят по эрлифтным каналам с помощью азота. Для дохлорирования оксидных соединений подают элементный хлор в количестве 50% от объема азота, используемого в эрлифте.

Температурный режим солевого оросительного фильтра определяется двумя факторами. С одной стороны, при понижении температуры расплава прочность комплексов хлоридов железа и алюминия с хлоридами щелочных металлов возрастает (K(Na)[FeCl₄], K(Na)[AlCl₄]), поэтому улучшается очистка парогазовой смеси от этих элементов. С другой стороны, увеличиваются потери ниобия и тантала с расплавом из-за образования соединений с хлоридом калия (KNbCl₅, KTaCl₅ и K₂NbOCl₃). При изменении температуры солевого расплава в интервале 440–485 °С содержание в нем ниобия и тантала (в пересчете на оксиды) снижается соответственно от 1,85 до 0,3% и от 0,43 до 0,03% мас.

Увеличение температуры более 500 °С нежелательно, т. к. степень очистки хлоридов ниобия и тантала от железа и алюминия падает. Кроме того, с увеличением температуры происходит частичное термическое разложение оксихлорида ниобия:



Выделению хлоридов ниобия и тантала из солевого расплава способствует термическая диссоциация комплексных соединений, а также взаимодействие хлоридов железа (Fe^{3+}), хлорида алюминия и оксихлорида ниобия с комплексными соединениями ниобия и тантала.

При прохождении ПГС через расплав, содержащий свободные хлориды натрия и калия, образуются термически устойчивые хлоралюминаты и хлорферраты, а соединения MM_1Cl_6 ($\text{M}_1\text{—Nb,Ta}$), $\text{M}_2\text{M}_1\text{OCl}_5$ и M_2TiCl_6 диссоциируют с выделением в газовую фазу хлоридов и оксихлоридов титана, ниобия и тантала. Для систем хлорирования с высокой производительностью наиболее эффективна очистка в солевом фильтре, орошаемом легкоплавким расплавом хлоридов щелочных металлов при температуре 480–540 °С, который размещается на выходе из хлоратора перед конденсационной системой. В этом случае очистку парогазовой смеси совмещают с ее охлаждением. Это стабилизирует температурный режим процесса конденсации очищенной ПГС.

Футоровку шахты солевого скруббера выполняют из шамотового кирпича. Соотношение между высотой подъема расплава и глубиной погружения азрифтного клапана в расплав должно составлять 0,8.

В качестве насадки применяют графитовые или угольные кольца Рашига. Удельная производительность фильтра 10–12 т/(м²·сут). При этом очистка хлорпроизводных титана, ниобия и тантала от хлоридов железа и алюминия составляет 95%, от оксидов титана и кремния – 76 и 84% соответственно, от аэрозолей хлоридов РЗМ, содержащихся в ПГС, – 82%, от аэрозоля хлорида тория – 95%.

Расплав солевого фильтра растворяют в воде, а полученный водный раствор очищают от радиоактивного загрязнения в две стадии. На первой стадии, называемой дезактивацией, проводят очистку от тория. Для этого в полученный водный раствор добавляют известковое молоко с концентрацией активного СаО 100–120 г/дм³ до рН = 8. Образовавшуюся пульпу перемешивают в течение 20–30 мин и после этого подают на фильтрацию для отделения тория.

Радиоактивный кек, имеющий влажность 50–60%, направляют в хранилище радиоактивных отходов на длительное хранение. Удельная активность кека составляет $2,6 \cdot 10^{-6}$ Кюри/кг.

На второй стадии из фильтрата производят осаждение Ra^{228} с сульфатом бария и сложным неорганическим сорбентом на основе железа. Образовавшуюся смесь перемешивают в течение 10–15 мин. После перемешивания подают раствор 78%-й серной кислоты в количестве 1,0–1,5 дм³/м³ смеси фильтрата раствора или расплава СОФ и производят перемешивание в течение 10–15 мин. Затем образовавшуюся пульпу подают на фильтрацию для отделения радиоактивного осадка с Ra^{228} . Фильтрат после дозиметрического контроля сбрасывают в канализацию, а осадок направляют в хранилище радиоактивных отходов на длительное хранение.

В лопаритовых концентратах содержание тория достигает 0,6% мас.

Тетрахлорид тория в процессе хлорирования переходит в парогазовую смесь. Затем основная его масса задерживается в расплаве солевого оросительного фильтра.

Остаточное содержание тория в расплаве хлоратора зависит от температуры хлорирования и состава солевой ванны. При использовании отработавшего электролита магниевое производство и температуре 800 °С содержание тория в расплаве составляет 0,24%, а при температуре выше 1000 °С в расплаве, содержащем 60% РЗМ, концентрация тория снижается до 0,01–0,03%.

Существенные различия в температурах кипения хлоридов позволяют выделить из паровой фазы последовательно производные ниобия и тантала в виде твердых хлоридов, а затем тетрахлорид титана и другие хлориды в виде жидкостей.

На практике даже при использовании фильтров четкого фракционирования ПГС не происходит. В случае хлорирования лопаритовых концентратов TiCl_4 всегда содержит хлориды и оксихлориды ниобия и тантала.

На Соликамском магниевом заводе принята комбинированная схема конденсации, при которой осуществляется частичное фракционирование ПГС на "твердые" камерные хлориды на первых ступенях конденсации, осуществляемых в камерных конденсаторах. Затем тетрахлорид титана и другие "жидкие" хлориды конденсируют в орошаемых аппаратах. В первом конденсаторе охлаждение осуществляют водой, а во втором – расплавом TiCl_4 .

Основной недостаток комбинированной системы конденсации – наличие громоздких с большой охлаждающей поверхностью камерных конденсаторов, в которых происходит налипание хлоридов, находящихся в твердом состоянии, на внутреннюю поверхность конденсаторов. Это вызывает резкое снижение коэффициента теплопроводности. Применение устройств для очистки поверхностей усложняет оборудование, способствует образованию дополнительных подсосов воздуха и затрудняет обслуживание. Обеспечение надежной системы фильтров представляет сложную техническую проблему ввиду пониженной стойкости фильтровальных тканей в атмосфере ПГС, забивания хлоридами при нарушениях термостатирования, прорыва паров твердых хлоридов из-за разбавления ПГС неконденсирующимися газами.

Состав хлоридов ниобия и тантала, получаемых в аппаратах комбинированной системы конденсации, приведен в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Состав хлоридов ниобия и тантала, получаемых в аппаратах комбинированной системы конденсации

Конденсаторы "твердых" хлоридов	Содержание элементов, % мас.									
	Nb	Ta	Fe	Ti	Si	Al	Na	K	Ln	Th
1-й	35,9–	0,8–	0,15–	0,16–	0,15–	0,3–	0,2–	0,3–	0,5–	0,2–
	39,0	2,8	1,0	0,9	0,25	2,0	0,3	1,2	1,5	0,51
2-й	30,0–	1,0–	0,12–	0,1–	0,15–	0,2–	0,1–	0,2–	0,5–	0,1–
	41,7	3,0	0,54	1,1	0,30	1,5	0,3	0,9	1,0	0,5

Содержание примесей в тетрахлориде титана, получаемом в оросительных конденсаторах комбинированной системы, показано в табл. 1.2.

Технические хлориды, полученные в процессе конденсации ПГС, непригодны для переработки ректификационными методами из-за наличия в них оксихлоридов ниобия и тантала. Исключение составляют хлориды, получаемые при переработке технического тетрахлорида титана, полученного в комбинированной системе конденсации.

Таблица 1.2

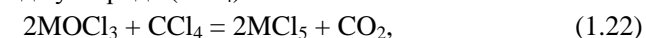
Содержание примесей в тетрахлориде титана

Конденсаторы	Содержание элементов, %, мас.			
	Nb	Ta	Si	Cl ₂
1-й	1,08–1,60	0,3–0,41	0,04–0,2	0,03–0,20
2-й	0,2–0,40	0,04–0,35	0,22–0,4	0,16–0,7
3-й	0,1–0,20	0,007–0,06	0,4–1,0	0,4–1,5

Необходимость эффективного процесса перевода оксихлоридов ниобия и тантала в пентахлориды (дохлорирование) обусловлено рядом причин.

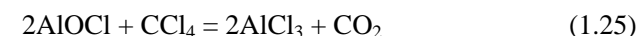
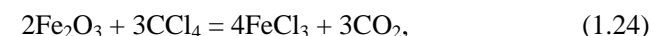
Только пентахлориды ниобия и тантала плавятся и кипят без разложения (конгруэнтно); оксихлориды при нагревании разлагаются с образованием твердых оксидов, и при этом в паровую фазу переходят продукты их разложения, загрязняющие ранее очищенные хлориды.

Дохлаорирование основано на взаимодействии твердых оксихлоридов с парами тетрахлорида углерода (CCl₄):



где М – Nb или Ta.

Одновременно протекают процессы



Возможно протекание процесса, описываемого реакциями



Происходит частичный пиролиз с образованием свободного хлора и сложных органических соединений.

Установка дохлаорирования состоит из хлоратора – многоподового обогреваемого аппарата, снабженного устройством с гребками, которое обеспечивает движение твердого материала навстречу парам CCl₄, подаваемым из испарителя. Устройства внешнего обогрева позволяют поддерживать температуру хлоратора по зонам:

- в верхней части аппарата – 220–240 °С;
- в средней части – 330–360 °С;

– в нижней части и устройстве для плавления огарка – 380–400 °С.

Конденсацию проводят в водоохлаждаемых камерных конденсаторах, снабженных рамными скребками.

Кожухотрубный холодильник предназначен для доулавливания хлоридов ниобия и тантала.

Жидкие хлориды конденсируют в водоохлаждаемой ловушке. Затем отходящие газы подают на газоочистку. Рабочая температура в первом конденсаторе примерно 120 °С, а на выходе из системы конденсации –40÷–50 °С. Для увеличения полноты извлечения в технологической схеме предусматривают три последовательно установленных конденсатора.

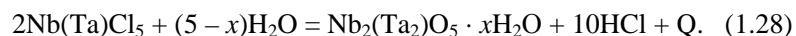
Процесс дохлорирования совмещают с дистилляцией пентахлоридов ниобия и тантала из реакционной зоны.

При этом происходит очистка $NbCl_5$ и $TaCl_5$ от ряда примесей. Основная масса высококипящих хлоридов примесей накапливается в виде остатка, температура кипения которого определяется составом и колеблется от 150 до 300 °С. Это позволяет выводить кубовый остаток с помощью процесса выплавления. Ввиду того, что остаток содержит некоторое количество тория, его переработку выполняют с учетом требований по радиационной защите и дезактивации.

Полученные пентахлориды ниобия и тантала практически полностью очищены от примесей хлоридов щелочных металлов, РЗМ, тория, тетра-хлоридов титана, кремния и трихлорида алюминия. Степень извлечения Nb и Ta в целевые продукты составляет 98%.

Пентахлориды ниобия и тантала подвергаются пирогидролузу с целью получения технических оксидов ниобия и тантала в виде смеси. Для получения высокочистых оксидов ниобия, тантала и оксидов РЗМ исходные хлориды направляют на ректификацию с целью очистки и разделения.

Пентахлориды ниобия и тантала подают в аппарат пирогидролуза в твердом состоянии (в виде порошка) с помощью шнекового дозатора. Пары воды предварительно нагревают в пароперегревателе до температуры 350 °С. Процесс пирогидролуза описывается реакцией:



С целью создания условий, препятствующих образованию аэрозолей и уменьшению пылеуноса, пирогидролуз проводят в системе твердое – пар при температуре 180–230 °С.

Этот процесс осуществляют в вертикальном многоподовом аппарате непрерывного действия с электрообогревом. Аппарат имеет перегревающие и измельчающие устройства, в которых твердая фаза хлоридов (кусочки) в процессе движения пересыпается с пода на под и измельчается путем снятия слоя промежуточных продуктов гидролиза. В аппарате осуществляется прамоток твердых хлоридов и пара. Аппарат состоит из корпуса, в котором размещены 9 горизонтальных неподвижных подов, по которым скребки с гребками перемещают материал к центру, а затем от центра к стенкам. Выгрузка материала происходит через нижний центральный патрубок, по которому удаляются также пары соляной кислоты.

Гидролизированный продукт из аппарата поступает в усреднитель, расположенный под аппаратом пирогидролуза, где происходит накопление и усреднение гидроксида. Усреднителем является вакуумная сушильная печь с диаметром барабана 1200 и длиной 4000 мм. В центре печи расположен вал с лопастями, который через каждые 10 мин меняет направление вращения. Температуру в усреднителе поддерживают в диапазоне 120–140 °С с подачей теплоносителя в рубашку.

Получаемый гидроксид Nb(Ta) в виде сухого порошка выгружают из усреднителя, представляющего собой двухвальным обогреватель, шнеком в промежуточный бункер с ворошителем, из которого с помощью шнека подают на прокаливание. Поступающий на прокаливание гидроксид ниобия (тантала) содержит от 6 до 12% хлора.

Прокалку проводят в электропечи при температуре 750–850 °С. После прокаливания продукт выгружают в контейнер и направляют через бункер в смеситель – усреднитель (барабан емкостью 1,2 м³ с гребковой мешалкой). Выгрузку осуществляют двухвальным шнеком в барабаны емкостью 0,05 м³ или в контейнеры. Прокаленные технические оксиды ниобия и тантала являются конечной продукцией. Отходящие газы после гидролиза, содержащие HCl и водяной пар, поступают в два последовательно расположенных орошаемых водой скруббера с насадкой и ловушку объемом 0,4 м³, где происходит каплеосаждение частиц и доулавливание частиц гидроксидов ниобия и тантала. Затем газовую фазу направляют на газоочистку. Фильтрацию раствора осуществляют на фильтре под давлением или в рамном фильтрпрессе.

Кек, содержащий ниобий и тантал, сбрасывают в баки на репульпацию, а кислый фильтрат – на контрольную фильтрацию в листовой фильтр. Пульпу после промывки кеков репульпацией откачивают на

фильтрацию в рамный фильтрпресс. Кек, имеющий влажность 60–70%, направляют на сушку и затем на прокатку до оксидов ниобия и тантала.

Нейтрализацию солянокислого фильтрата проводят 10%-м раствором известкового молока. Нейтрализованную пульпу (pH = 7) фильтруют на рамном фильтрпрессе. Фильтрат направляют на захоронение, а кек с избытком кальция выводят в отвал.

Из отделения комбинированной системы конденсации и хлорирования лопаритовых концентратов пульпу $TiCl_4$, содержащую до 200 г/дм^3 твердых хлоридов ниобия и тантала, направляют в куб-испаритель ректификационной колонны для очистки от $SiCl_4$ и Cl_2 . Содержание этих компонентов в очищенном тетрахлориде титана не должно превышать 0,05%.

Затем тетрахлорид титана подвергают очистке от высококипящих хлоридов ниобия и тантала методом простой перегонки под вакуумом 0,5–0,6 атм. в гребковых сушилках. Содержание твердых хлоридов после очистки не должно превышать 20 г/дм^3 . Окончательную очистку тетрахлорида титана от хлоридов ниобия и тантала производят методом ректификации.

Из очищенного тетрахлорида титана низкотемпературным пиролизом получают пигментный диоксид титана модификации анатаз.

Принципиальная технологическая схема переработки лопаритовых концентратов дана на рис. 1.1.

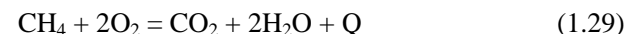
Необходимо отметить, что производство по переработке лопаритовых концентратов хлоридным методом связано с большими материальными потоками сырья, вспомогательных материалов и в экологическом отношении – с образованием значительных объемов газообразных, жидких и твердых отходов. Эти отходы, попадая в окружающую среду, загрязняют ее. Наибольшую опасность для окружающей среды представляют газообразные выбросы производства.

Отходящие газы, образующиеся при переработке лопаритовых концентратов хлоридным методом, состоят из токсичных и агрессивных элементов: элементного хлора, хлороводорода, оксида углерода и фосгена.

По этой причине проводятся работы по совершенствованию действующих и разработке новых способов обезвреживания отходящих газов хлоридной переработки лопаритовых и других концентратов.

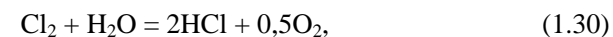
В последнее время разработан и считается наиболее перспективным следующий способ обезвреживания отходящих газов при хлоридной переработке лопаритовых концентратов.

В поток отходящих газов подают природный газ, который сгорает в кислороде, поступающем с газами, а также через неплотности в аппаратуре за счет подсоса атмосферного воздуха с выделением тепла:

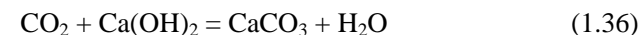
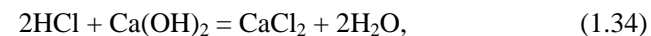
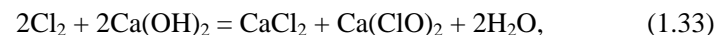


Выделяющегося при этом тепла достаточно для нагрева отходящих газов, природного газа, атмосферного воздуха и продуктов реакции.

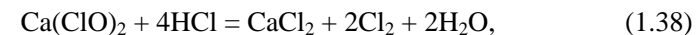
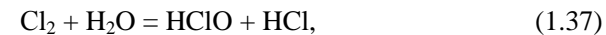
Пары воды, образующиеся по реакции, вступают во взаимодействие с газообразными отходами производства:

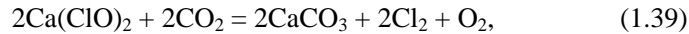
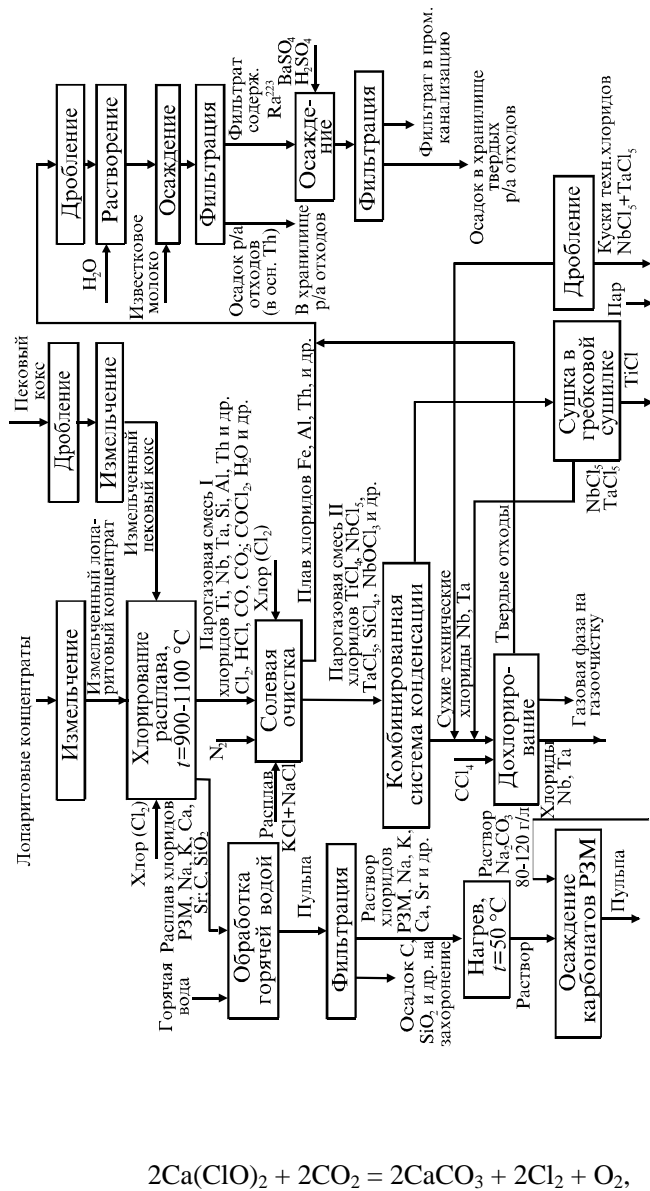


В результате этих реакций основная часть Cl_2 , $COCl_2$, CO и практически вся масса хлоридов металлов превращается в менее токсичные вещества. Далее отходящие газы после охлаждения обрабатываются на двух ступенях скрубберов раствором известкового молока:

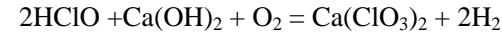


При содержании в известковом молоке суммы $Ca(OH)_2$ и CaO (в пересчете на CaO) ниже 20 г/дм^3 протекают реакции





что приводит к значительному снижению степени очистки газов от хлора и увеличению его выбросов в атмосферу. Хлорноватистая кислота окисляет гидроксид кальция:



(1.40)

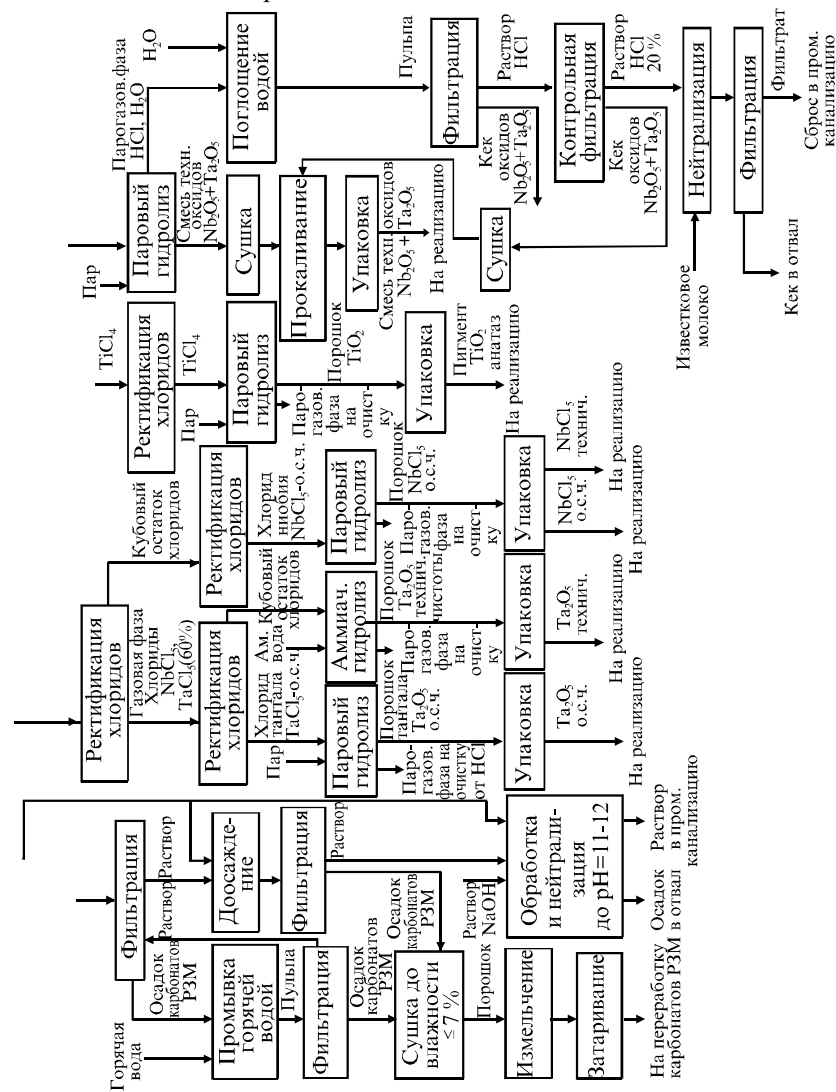
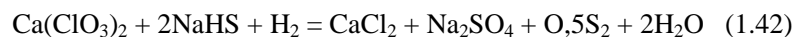
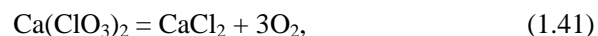


рис. 1.1. Принципиальная технологическая схема переработки лопаритовых концентратов хлоридным способом

В результате образуется хлорат кальция – высокотоксичное вещество, требующее сложной технологии разрушения. Разложение этого соединения производят в две стадии. Сначала суспензию нагревают острым паром при температуре 80 °С до снижения содержания $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ менее 5 г/дм³. Затем в те же аппараты для ускорения процесса и повышения глубины его прохождения вводят водный раствор гидросульфида натрия с содержанием NaHS – 40–60 г/дм³.

В результате нагрева суспензии острым паром протекает процесс ее разложения:



С кислой средой гидросульфид натрия может взаимодействовать с выделением сероводорода:



Кроме того, в кислой среде гипохлорит кальция, образовавшийся при улавливании Cl_2 , разлагается с выделением молекулярного хлора:



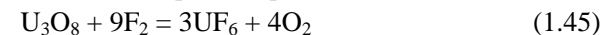
После разложения $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ суспензию сбрасывают в специальную канализацию для нейтрализации кислот.

Однако указанный способ обезвреживания отходящих газов требует больших эксплуатационных и капитальных расходов и приводит к образованию больших количеств токсичных жидких отходов.

Таким образом, проведенный обзор существующих способов переработки ильменитовых и лопаритовых концентратов показывает, что серно-кислотный и хлоридный способы являются многостадийными. В них используются огромные количества химических реагентов, обладающие высокой коррозионной способностью. Коррозионная стойкость оборудования в этих средах очень низкая. В результате производительность оборудования невысокая, эксплуатационные расходы большие, а условия труда эксплуатационного персонала не отвечают существующим требованиям. В ходе технологических процессов происходит образование больших количеств газообразных и жидких сбросов, загрязняющих окружающую среду и открытые водоемы.

К настоящему времени накоплен огромный научный и промышленный потенциал знаний по переработке оксидов различных металлов, например оксидов урана, РЗМ и железа, до высших фторидов взаимодействием с элементарным фтором. В промышленном масштабе производится обработка закиси-оксида урана элементарным фтором до гексафторида урана со сбросом

киси-оксида урана элементарным фтором до гексафторида урана со сбросом в атмосферу практически чистого кислорода по реакции



Процесс фторирования закиси-оксида урана осуществляют в две стадии в аппаратуре из обычной стали (сталь 3) с температурой стенки не выше 350 °С с ресурсом работы всех основных аппаратов примерно 10 лет.

Высокое тепловыделение и скорость фторирования оксидов металлов, полное использование фторирующего реагента, высокая коррозионная стойкость оборудования, отсутствие газообразных и жидких выбросов обуславливают высокую производительность технологических процессов и труда и, как следствие, высокую рентабельность производства.

Используя в качестве аналога процесс фторирования закиси-оксида урана, в настоящей монографии предложено осуществлять переработку лопаритовых концентратов и титансодержащих шлаков восстановительной плавки ильменита фторидным способом обработкой указанных сырьевых материалов элементарным фтором (анодным газом трифторидных электролизеров без его очистки от безводного фтористого водорода).

Обоснованию возможности и преимуществ, разработке технологических схем фторирования лопаритовых концентратов и титансодержащих шлаков восстановительной плавки ильменитовых концентратов, выделению из газовой фазы фторидов титана, тантала, ниобия, кремния, их разделению и переработке, извлечению редкоземельных элементов с получением товарных продуктов посвящены последующие главы монографии.

Глава 2

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

В промышленных условиях процессы фторирования оксидов металлов осуществляют при высоких температурах (500–800 °С и более).

Поскольку при этих температурах равновесия реакций, протекающих в ходе фторирования, устанавливаются сравнительно быстро (происходит саморазогрев и сгорание частиц в токе фтора), многие закономерности процесса можно объяснить с помощью термодинамических соотношений.

Подвергаемые фторированию титансодержащие ильменитовые и лопаритовые концентраты представляют собой сложные системы оксидов не только целевых, но и других металлов и неметаллов переменного состава. Однако для выяснения качественных закономерностей в первом приближении их принято рассматривать как механическую смесь оксидов основных компонентов фторируемого сырья – титана, ниобия, тантала, РЗМ с примесями оксидов других элементов (Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и др.).

При анализе возможных реакций фторирования полиметаллического сырья также использовано общепринятое указанное допущение.

В основу определения термодинамических параметров возможных реакций фторирования ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов положены два метода: метод расчета с использованием уравнения изобары и метод высокотемпературных составляющих энтальпии ($H_T^0 - H_{298}^0$) и энтропии ($S_T^0 - S_{298}^0$).

В основе термодинамического расчета энергии Гиббса (ΔG_T^0) и константы равновесия с использованием уравнения изобары лежит соотношение

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (2.1)$$

называемое **уравнением изотермы** реакции.

Изменение энергии Гиббса (ΔG_T^0) зависит от температуры. Эта зависимость выражается следующим образом:

$$d\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT. \quad (2.2)$$

Объединяя уравнения (2.1) и (2.2), получаем выражение

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}, \quad (2.3)$$

известное под названием **уравнения изобары** реакции. Уравнение (2.3) устанавливает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении.

Уравнение изобары можно проинтегрировать, если известна температурная зависимость изменения энтальпии реакции $[\partial(\Delta H)/\partial T]_p$, которая выражается **уравнением Кирхгофа**:

$$[\partial(\Delta H)/\partial T]_p = \Delta C_p. \quad (2.4)$$

Здесь ΔC_p – изменение теплоемкости системы в результате реакции. Величину ΔC_p рассчитывают по уравнению

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^2, \quad (2.5)$$

в котором Δa , Δb и $\Delta c'$ – алгебраические суммы соответствующих коэффициентов в аналогичных уравнениях теплоемкостей всех веществ, участвующих в реакции. Например:

$$\Delta a = \sum a_{\text{кон}} - \sum a_{\text{нач}}. \quad (2.6)$$

Значения коэффициентов a , b и c' для каждого из веществ, участвующих в конкретной реакции, приведены в справочной литературе по термодинамике.

Точный расчет константы равновесия (K_p) по уравнению изобары возможен, если известны тепловой эффект ΔH_T^0 и K_p реакции при какой-нибудь одной температуре.

При отсутствии экспериментально найденных значений расчет проводим следующим образом. По закону Гесса вычисляем величину ΔH_{298}^0 рассматриваемой реакции по стандартным значениям теплот образования ΔH_{298}^0 всех соединений, входящих в уравнение реакции. Подставив ΔH_{298}^0 (или значение ΔH_T^0 при любой температуре), а также коэффициенты Δa , Δb и $\Delta c'$ в уравнение Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c' \cdot T^{-1}, \quad (2.7)$$

находим постоянную интегрирования ΔH_0 :

$$\Delta H_0 = \Delta H_T^0 - \Delta a \cdot T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-1}.$$

Значение ΔH_0 и известную константу равновесия подставляем в уравнение изобары

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{2,3R \cdot T} + \frac{\Delta a}{R} \cdot \lg T + \frac{\Delta b}{4,6 \cdot R} \cdot T + \frac{\Delta c'}{4,6 \cdot R} \cdot T^{-2} + I' \quad (2.8)$$

и определяем постоянную интегрирования I' .

Уравнение (2.8) применительно к энергии Гиббса (ΔG_T^0) можно представить в виде

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - 2,3\Delta a \cdot T \cdot \lg T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c' \cdot T^{-1} + I \cdot T, \quad (2.9)$$

где постоянная интегрирования

$$I = -2,3R \cdot I'. \quad (2.10)$$

Метод высокотемпературных составляющих заключается в следующем.

Сначала по закону Гесса при $T = 298$ К для каждой реакции находим значения:

$$\Delta H_{298}^0 = \Sigma \Delta H_{298(\text{прод})}^0 - \Sigma \Delta H_{298(\text{исх})}^0, \quad (2.11)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Sigma S_{298(\text{прод})}^0 - \Sigma S_{298(\text{исх})}^0. \quad (2.12)$$

Затем по уравнению

$$\Delta G_{298}^0 = \Sigma \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (2.13)$$

определяем значение энергии Гиббса (ΔG_T^0) при $T = 298$ К.

После этого по уравнениям

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_T^0 - \Sigma [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i], \quad (2.14)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_T^0 - \Sigma [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i], \quad (2.15)$$

где n_i – число молей каждого из участвующих в реакции веществ; i – количество веществ (в молях), т. е. исходных веществ и продуктов реакций; $(H_T^0 - H_{298}^0)_i$ и $(S_T^0 - S_{298}^0)_i$ – высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии для каждого из веществ (справочные данные), находим значения энтальпии (ΔH_T^0) и энтропии (ΔS_T^0) для рассчитываемой реакции при определенных значениях температур.

Расчет по уравнениям (2.11) – (2.15) имеет то преимущество, что он свободен от осложняющего влияния фазовых превращений простых веществ и неорганических соединений, т. к. значения энтальпии и энтропии фазовых переходов в расчет не входят. Расчет несколько усложняется в тех случаях, когда теплоты образования компонентов реакции известны не для 298 К, а для 0 К. В таких случаях нет необходимости пересчитывать все теплоты образования к 0 или 298 К, а можно воспользоваться тем, что

$$H_T^0 - H_0^0 = (H_T^0 - H_{298}^0) + (H_T^0 - H_0^0), \quad (2.16)$$

а вместо уравнения (2.14) применить равенство

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Sigma [n_i (H_T^0 - H_0^0)_i] - \Sigma [n_i (H_{298}^0 - H_0^0)_i], \quad (2.17)$$

в котором последний член является для данной реакции величиной постоянной и не зависит от температуры.

Значение энергии Гиббса (ΔG_T^0) находим либо по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (2.18)$$

либо по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Sigma [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i] - \Sigma [n_i (S_{298}^0 - S_{298}^0)_i]. \quad (2.19)$$

Затем из **уравнения изотермы реакции**

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p, \quad (2.20)$$

где R – универсальная газовая постоянная, находим значение $\ln K_p$, а затем и K_p .

Значения термодинамических параметров исследуемых веществ – ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , $(H_T^0 - H_{298}^0) = f(T)$, $(S_T^0 - S_{298}^0) = f(T)$ заимствованы из справочников.

2.1. Термодинамический анализ возможных реакций фторирования

2.1.1. Фторирование ильменитовых шлаков

В связи с тем, что ильменитовые концентраты содержат значительные количества оксидов железа (до 45%), для их отделения проводят восстановительную плавку исходного сырья. При этом получают шлак, обогащенный оксидом титана. Примерный состав ильменитовых шлаков представлен в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2 . 1
Состав ильменитовых шлаков

Соединение	Содержание, % мас.
TiO ₂	82–87,5
FeO	2,7–6,5
SiO ₂	2,8–5,6
CaO	0,3–1,2
Al ₂ O ₃	2–6
MgO	2–5,6
MnO	1–1,5
V ₂ O ₅	0,15
Cr ₂ O ₃	0,2–1,7

Насыпной вес ильменитовых шлаков составляет 3970 кг/м³, гранулометрический состав – 0,05÷0,3 мм.

В настоящей работе при рассмотрении процесса фторирования проведен термодинамический анализ химических реакций взаимодействия фторирующих реагентов с оксидами элементов, содержащихся в титановом шлаке восстановительной плавки ильменитовых концентратов. В качестве

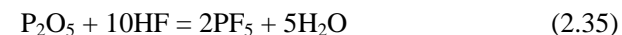
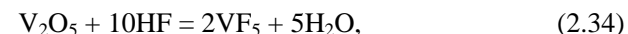
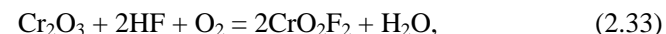
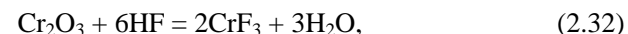
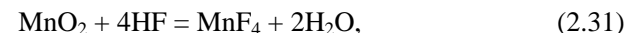
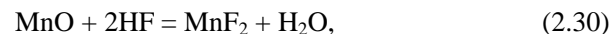
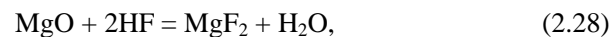
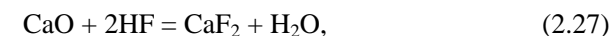
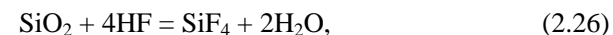
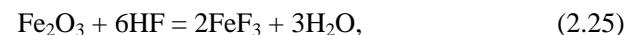
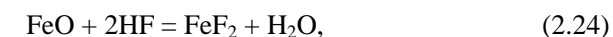
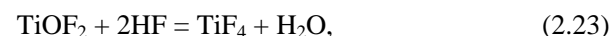
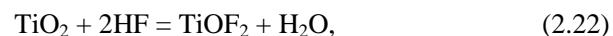
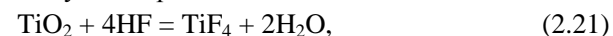
фторирующих реагентов в работе рассмотрены безводный фтористый водород и элементный фтор.

В качестве фторирующего реагента при вскрытии концентратов ряда редких металлов могут использоваться фториды аммония (гидрофторид аммония – NH₄HF₂ или его эвтектическая смесь с NH₄F). По отношению к редким металлам и их оксидам гидрофторид аммония (NH₄HF₂) более реакционноспособен при относительно низких температурах (60–110 °С), чем безводный фтороводород. Это связано с тем, что продуктами взаимодействия здесь являются фторометаллаты аммония. Их устойчивостью и определяется реакционная способность гидрофторид аммония.

Однако из-за ряда технических трудностей и высокого коррозионного воздействия на аппаратуру в настоящее время фториды аммония не находят широкого промышленного применения в пирометаллургических процессах производства редких металлов.

2.1.1.1. Фторирование ильменитовых шлаков безводным фтороводородом

В процессе фторирования ильменитовых шлаков рассмотрим возможности протекания следующих реакций:



Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) от температуры реакций (2.21) – (2.35) фторирования титансодержащих шлаков восстановительной плавки ильменитовых концентратов приведена на рис. 2.1, 2.2 и 2.3.

Термодинамические исследования процесса фторирования TiO₂ безводным фтороводородом (реакция (2.1)) показывают, что образование тетрафторида титана (TiF₄) невозможно при температуре выше 250 К ($\Delta G_{250}^0 > 0$). Для определения лимитирующей стадии рассмотрим двухстадийный процесс фторирования по реакциям (2.22) и (2.23). При про-

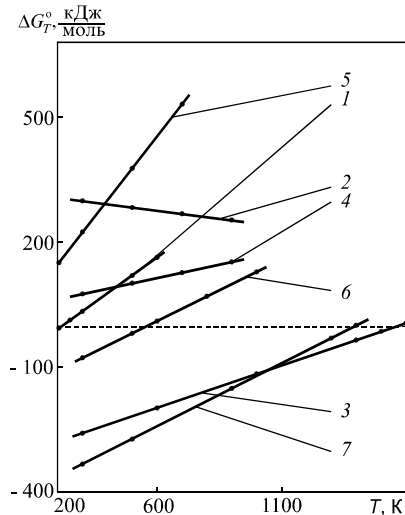


Рис. 2.1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций фторирования ильменитовых шлаков фтороводородом:

- 1 – $\text{TiO}_2 + 4\text{HF} = \text{TiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2 – $\text{TiO}_2 + 2\text{HF} = \text{TiOF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3 – $\text{TiOF}_2 + 2\text{HF} = \text{TiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4 – $\text{FeO} + 2\text{HF} = \text{FeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{FeF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 6 – $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 7 – $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$

ведении термодинамического анализа этих реакций установлено, что энергия Гиббса (ΔG_T^0) процесса образования промежуточного соединения – оксифторида титана (TiOF_2) больше нуля, т. е. процесс термодинамически невозможен в диапазоне температур от 200 до 1500 К. Фторирование TiOF_2 по реакции (2.23) не является лимитирующей стадией процесса. Рассмотрение процессов фторирования оксидов примесных элементов ильменитовых шлаков показывает, что возможность их фторирования безводным фтороводородом зависит от химической природы оксида. Так, оксиды кальция и магния фторируются практически во всем рассматриваемом температурном диапазоне.

Оксид марганца фторируется до температуры 800 К, оксиды кремния и хрома – до температуры примерно 550 К, оксид алюминия – до темпе-

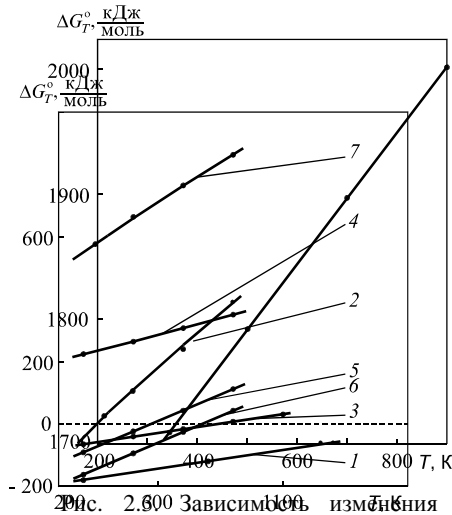


Рис. 2.2. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакции фторирования пентаоксида фосфора, содержащегося в ильменитовых шлаках в виде примеси, шлаков фтороводородом:

- 1 – $\text{MgO} + 2\text{HF} = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 3 – $\text{MnO} + 2\text{HF} = \text{MnF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4 – $\text{MnO}_2 + 4\text{HF} = \text{MnF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 5 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{CrF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 6 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{HF} + \text{O}_2 = 2\text{CrO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 7 – $\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{HF} = 2\text{VF}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$

ратуры примерно 280 К. Фторирование оксидов двух- и трехвалентного железа, а также оксидов ванадия и фосфора безводным фтороводородом термодинамически невозможно.

Зависимость изменения логарифма константы равновесия ($\lg K_p$) реакций (2.21) – (2.34) от температуры представлена на рис. 2.4, а для реакции (2.35) – на рис. 2.5.

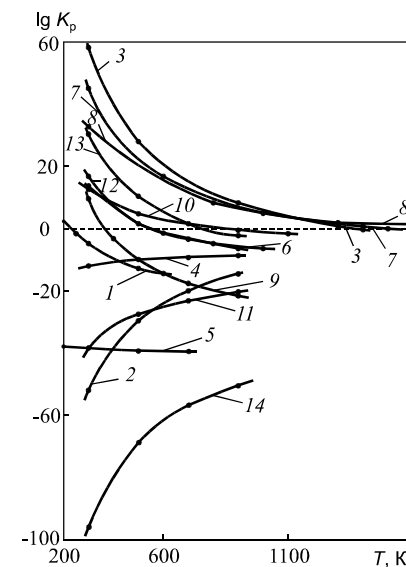
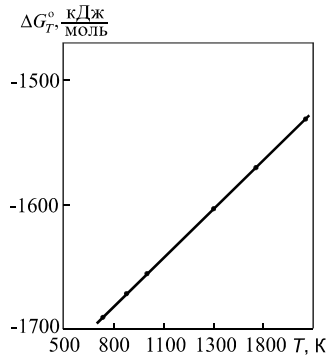


Рис. 2.4. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования ильменитовых шлаков фтороводородом:

- 1 – $\text{TiO}_2 + 4\text{HF} = \text{TiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2 – $\text{TiO}_2 + 2\text{HF} = \text{TiOF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3 – $\text{TiOF}_2 + 2\text{HF} = \text{TiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4 – $\text{FeO} + 2\text{HF} = \text{FeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{FeF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 6 – $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 7 – $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 8 – $\text{MgO} + 2\text{HF} = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 9 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 10 – $\text{MnO} + 2\text{HF} = \text{MnF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 11 – $\text{MnO}_2 + 4\text{HF} = \text{MnF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 12 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{CrF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 13 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{HF} + \text{O}_2 = 2\text{CrO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 14 – $\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{HF} = 2\text{VF}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$



2.1.1.2 Фторирование ильменитовых шлаков элементарным фтором

В процессе фторирования ильменитовых шлаков рассмотрим возможность протекания следующих реакций:

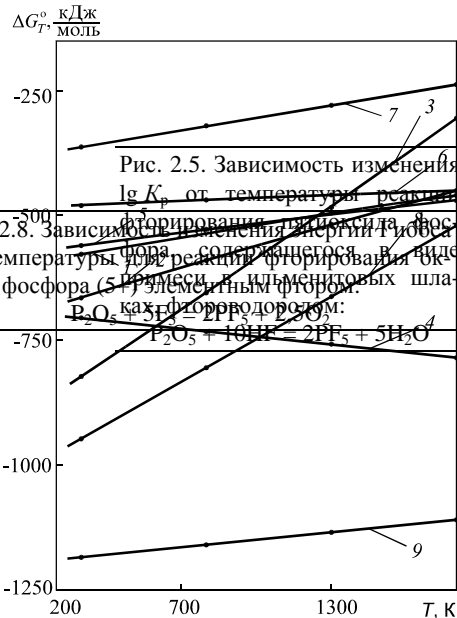
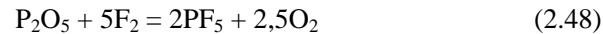
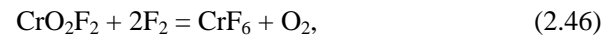
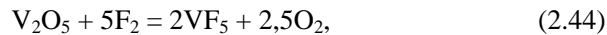
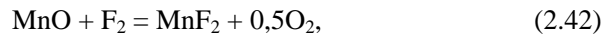
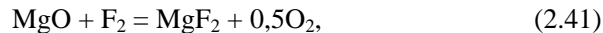
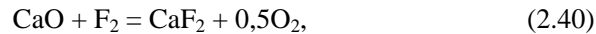
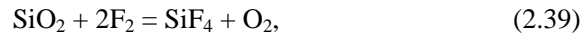
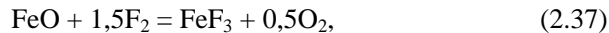
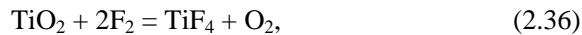
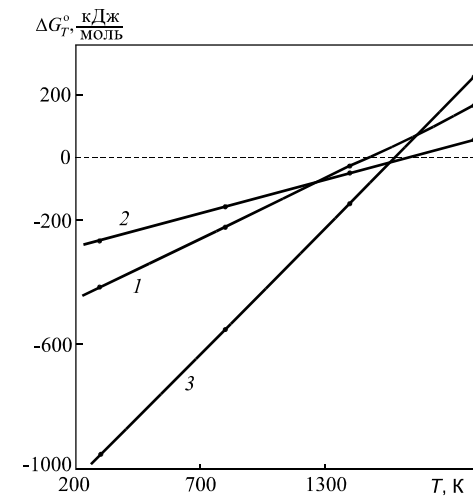


Рис. 2.5. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакции фторирования оксидов титана, железа, фосфора (5-PP) элементным фтором: 1 - $\text{TiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{TiF}_4 + \text{O}_2$; 2 - $\text{FeO} + 1,5\text{F}_2 = \text{FeF}_3 + 0,5\text{O}_2$; 3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{F}_2 = 2\text{FeF}_3 + 1,5\text{O}_2$; 4 - $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$; 5 - $\text{CaO} + \text{F}_2 = \text{CaF}_2 + 0,5\text{O}_2$; 6 - $\text{MgO} + \text{F}_2 = \text{MgF}_2 + 0,5\text{O}_2$; 7 - $\text{MnO} + \text{F}_2 = \text{MnF}_2 + 0,5\text{O}_2$; 8 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{F}_2 = 2\text{AlF}_3 + 1,5\text{O}_2$; 9 - $\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{F}_2 = 2\text{VF}_5 + 2,5\text{O}_2$ как фторироводородом.

Рис. 2.6. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакции фторирования оксидов титана, железа, фосфора (5-PP) элементным фтором: 1 - $\text{TiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{TiF}_4 + \text{O}_2$; 2 - $\text{FeO} + 1,5\text{F}_2 = \text{FeF}_3 + 0,5\text{O}_2$; 3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{F}_2 = 2\text{FeF}_3 + 1,5\text{O}_2$; 4 - $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$; 5 - $\text{CaO} + \text{F}_2 = \text{CaF}_2 + 0,5\text{O}_2$; 6 - $\text{MgO} + \text{F}_2 = \text{MgF}_2 + 0,5\text{O}_2$; 7 - $\text{MnO} + \text{F}_2 = \text{MnF}_2 + 0,5\text{O}_2$; 8 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{F}_2 = 2\text{AlF}_3 + 1,5\text{O}_2$; 9 - $\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{F}_2 = 2\text{VF}_5 + 2,5\text{O}_2$ как фторироводородом.

Рис. 2.7. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций фторирования оксида хрома (3+) и оксифторида хрома элементарным фтором: 1 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{F}_2 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{CrO}_2\text{F}_2$; 2 - $\text{CrO}_2\text{F}_2 + 2\text{F}_2 = \text{CrF}_6 + \text{O}_2$; 3 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{F}_2 = 2\text{CrF}_6 + 1,5\text{O}_2$



Термодинамическое исследование процесса фторирования TiO_2 элементарным фтором (реакция (2.36)) показывает, что образование тетрафторида титана (TiF_4) протекает во всем рассматриваемом диапазоне температур (от 298 до 1800 K). Фторирование оксидов примесных элементов также происходит во всем рассматриваемом температурном диапазоне.

Зависимости изменения логарифма константы равновесия ($\lg K_p$) самопроизвольно протекающих реакций фторирования от температуры представлены на рис. 2.9, 2.10, 2.11 и 2.12.

Рис. 2.7. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций фторирования оксида хрома (3+) и оксифторида хрома элементарным фтором: 1 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{F}_2 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{CrO}_2\text{F}_2$; 2 - $\text{CrO}_2\text{F}_2 + 2\text{F}_2 = \text{CrF}_6 + \text{O}_2$; 3 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{F}_2 = 2\text{CrF}_6 + 1,5\text{O}_2$

Из рис. 2.6 – 2.12 видно, что рассматриваемые процессы фторирования с термодинамической точки зрения не имеют ограничений, являются необратимыми и протекают с образованием целевых продуктов в виде фторидов.

Рис. 2.9. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования ильменитовых шлаков элементарным фтором:

- 1 – $\text{TiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{TiF}_4 + \text{O}_2$;
- 2 – $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$;
- 3 – $\text{MgO} + \text{F}_2 = \text{MgF}_2 + 0,5\text{O}_2$;
- 4 – $\text{MnO} + \text{F}_2 = \text{MnF}_2 + 0,5\text{O}_2$;
- 5 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{F}_2 = 2\text{AlF}_3 + 1,5\text{O}_2$

2.1.2. Фторирование лопаритовых концентратов

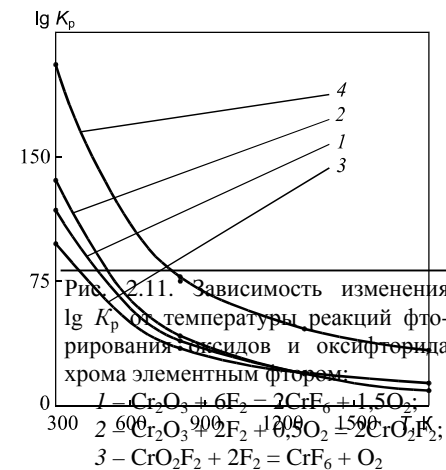
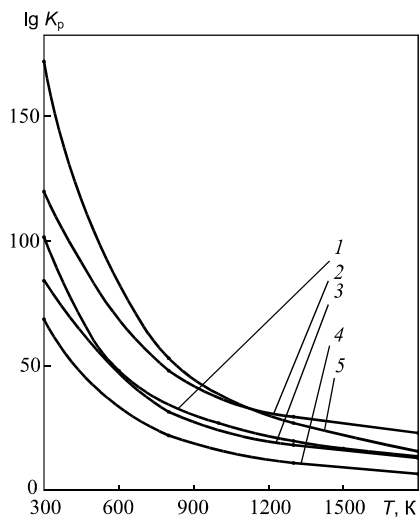
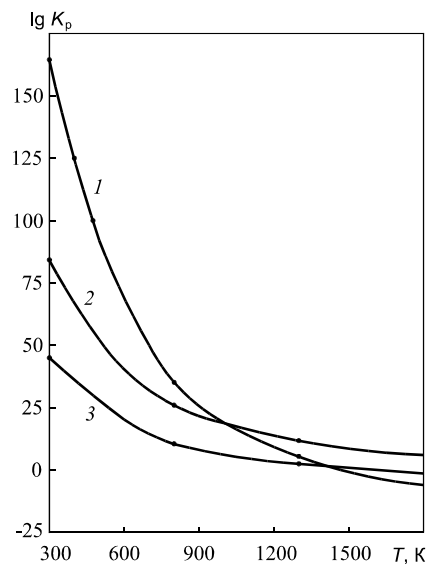


Рис. 2.11. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксидов и оксифторида хрома элементарным фтором:

- 1 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{F}_2 = 2\text{CrF}_6 + 1,5\text{O}_2$;
- 2 – $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{F}_2 + 0,8\text{O}_2 = 2\text{CrO}_2\text{F}_2$;
- 3 – $\text{CrO}_2\text{F}_2 + 2\text{F}_2 = \text{CrF}_6 + \text{O}_2$



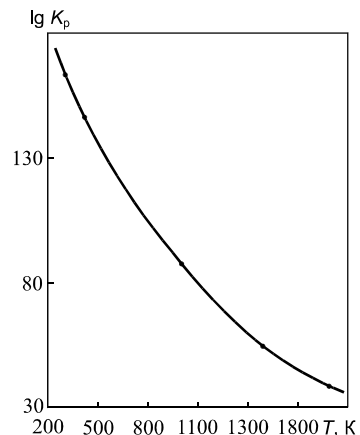
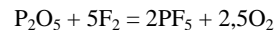


Рис. 2.12. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксида фосфора (5+) элементарным фтором:



Состав лопаритовых концентратов, используемых для фторирования, приведен в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2 . 2

Состав лопаритовых концентратов

Соединение	Содержание, % мас.
TiO ₂	39,22–39,24
(Nb, Ta) ₂ O ₅	11,06–11,48
(PЗМ) ₂ O ₃	32,30–34,61
CaO	4,22–5,76
Na ₂ O	7,88–9,06
K ₂ O	0,26–0,75
Fe ₂ O ₃	0,06–0,72
Al ₂ O ₃	0,72
SiO ₂	0,72
ThO ₂	0,53
Cr ₂ O ₃	до 3,0

Рассмотрим процесс фторирования лопаритовых концентратов указанного состава безводным фтороводородом и элементарным фтором.

2.1.2.1. Фторирование лопаритовых концентратов безводным фтороводородом

Термодинамический анализ процессов фторирования оксидов титана, кальция, железа, кремния и фосфора безводным

фтороводородом рассмотрен в разд. 2.1.1.1.

Кроме этого при фторировании лопаритовых концентратов рассмотрим возможность протекания следующих химических реакций:

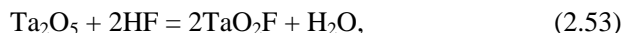
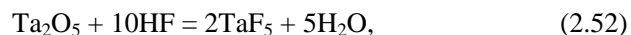
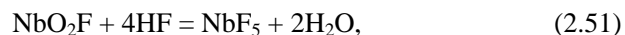
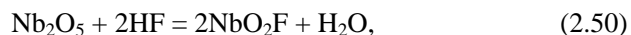
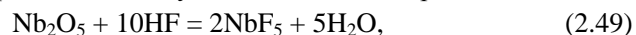
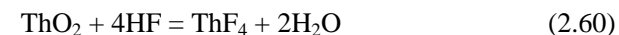
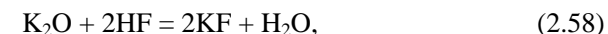
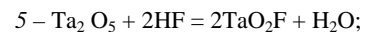
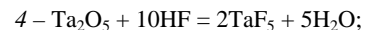
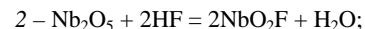
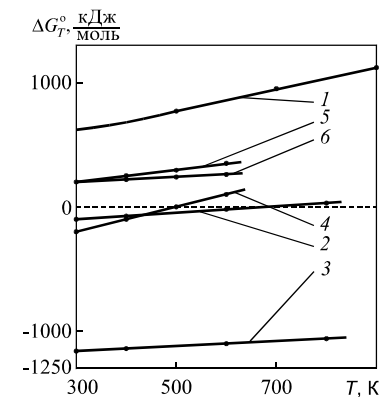


Рис. 2.13. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций фторирования оксидов ниобия и тантала фтороводородом:



Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) реакций (2.49) – (2.60) от температуры представлена на рис. 2.13 и 2.14.



Термодинамические исследования процесса фторирования оксида ниобия (Nb_2O_5) безводным фтороводородом (реакция (2.49)) показывают, что образование пentaфторида ниобия (NbF_5) невозможно при температуре более 660 К ($\Delta G_{660}^0 > 0$). Для определения лимитирующей стадии рассмотрим двухстадийный процесс фторирования по реакциям (2.50) – (2.51). Найдено, что энергия Гиббса (ΔG_T^0) процесса образования промежуточного соединения – оксифторида ниобия (NbO_2F) больше нуля при температуре выше 600 К и лимитирует процесс образования пentaфторида ниобия (NbF_5). Фторирование NbO_2F по реакции (2.51) не является лимитирующей стадией процесса.

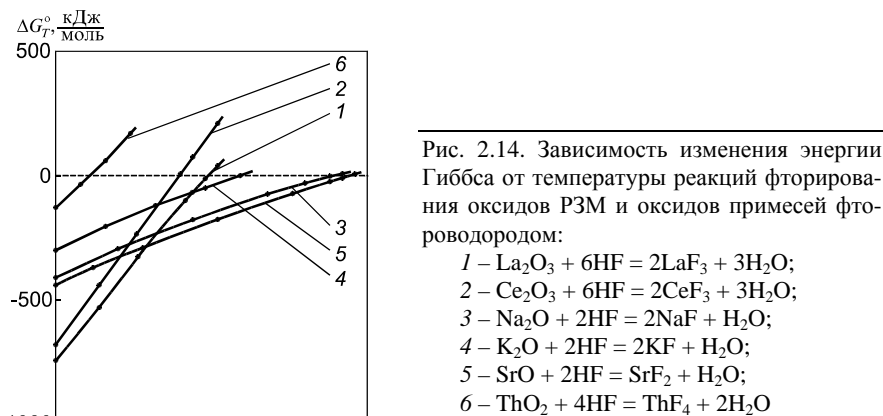
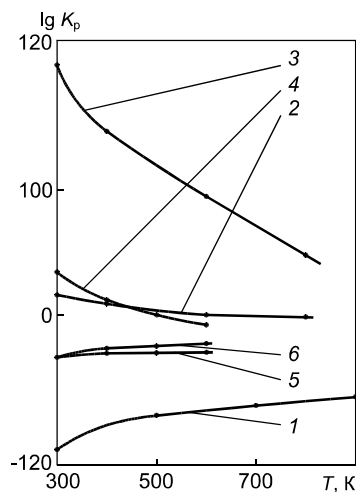


Рис. 2.15. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксидов ниобия и тантала фтороводородом:

- 1 – $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{HF} = 2\text{NbF}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$;
- 2 – $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{HF} = 2\text{NbO}_2\text{F} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3 – $\text{NbO}_2\text{F} + 4\text{HF} = \text{NbF}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 4 – $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{HF} = 2\text{TaF}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$;
- 5 – $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 6\text{HF} = 2\text{TaOF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 6 – $\text{TaOF}_3 + 2\text{HF} = \text{TaF}_5 + \text{H}_2\text{O}$



Термодинамический анализ процесса фторирования оксида тантала (Ta_2O_5) безводным фтороводородом (реакция (2.52)) показывает, что образование пentaфторида тантала TaF_5 невозможно при температуре выше 480 К ($\Delta G_T^0 > 0$).

При исследовании возможности фторирования оксидов РЗМ установлено, что эти процессы протекают при значениях температур до 1530 К – для оксида лантана (La_2O_3) по реакции (2.55) и до 1280 К – для оксида церия (Ce_2O_3) по реакции (2.56).

Фторирование оксидов примесных элементов (Na_2O , K_2O , SrO) термодинамически возможно практически во всем рассматриваемом диапазоне температур, а для оксида тория (ThO_2) – до температуры примерно 560 К.

Зависимость изменения $\lg K_p$ самопроизвольно протекающих реакций (2.49) – (2.60) от температуры представлена на рис. 2.15 – 2.17.

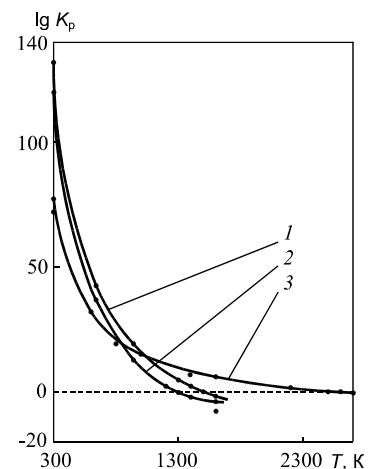


Рис. 2.16. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксидов РЗМ и калия безводным фтороводородом:

- 1 – $\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{LaF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 2 – $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} = 2\text{CeF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 3 – $\text{K}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$

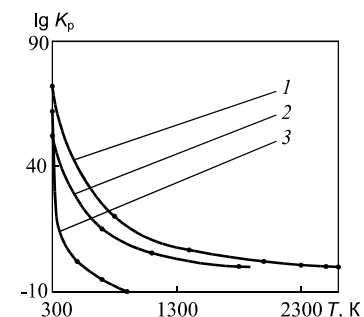


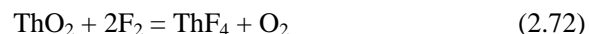
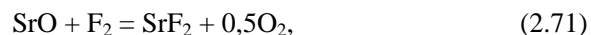
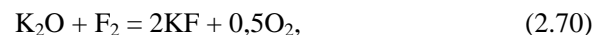
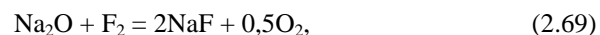
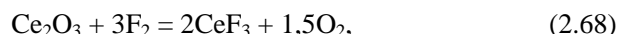
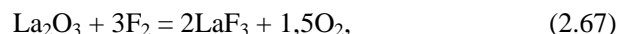
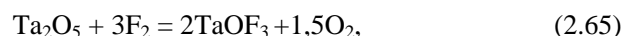
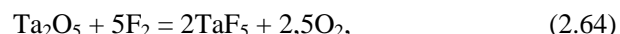
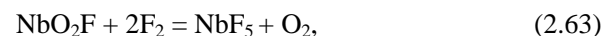
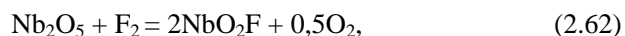
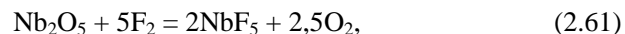
Рис. 2.17. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксидов примесей лопаритовых концентратов безводным фтороводородом:

- 1 – $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$;
- 2 – $\text{SrO} + 2\text{HF} = \text{SrF}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3 – $\text{ThO}_2 + 4\text{HF} = \text{ThF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

2.1.2.2. Фторирование лопаритовых концентратов элементарным фтором

Термодинамический анализ процессов фторирования оксидов титана, кальция, железа, кремния и фосфора элементарным фтором рассмотрен в разд. 2.1.1.2.

Дополнительно рассмотрим возможность протекания следующих химических реакций:



Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) реакций (2.61) – (2.72) от температуры представлена на рис. 2.18, 2.19.

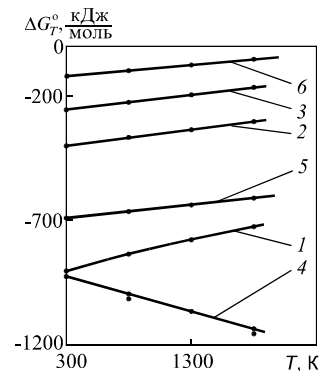


Рис. 2.18. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций фторирования оксидов ниобия и тантала элементарным фтором:

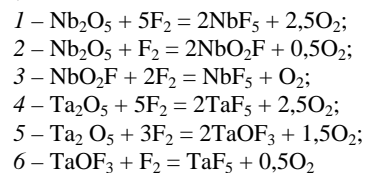
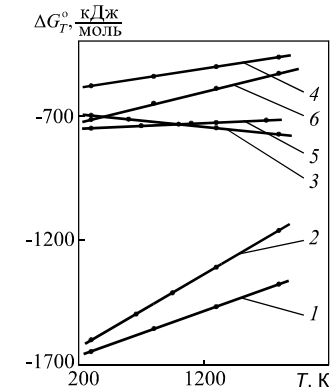
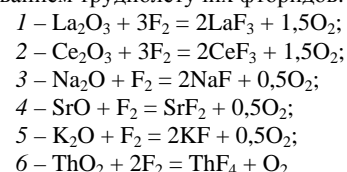


Рис. 2.19. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций фторирования лопаритовых концентратов с образованием труднолетучих фторидов:



Термодинамический анализ реакций фторирования оксидов по реакциям (2.61) – (2.72) показывает, что указанные процессы могут протекать практически во всем рассматриваемом температурном диапазоне.

Зависимость констант равновесия самопроизвольно протекающих реакций фторирования (2.61) – (2.68) от температуры представлена на рис. 2.20–2.23. Из рисунков видно, что все рассматриваемые реакции фторирования не имеют ограничений с термодинамической точки зрения, т. е. данные процессы являются необратимыми.

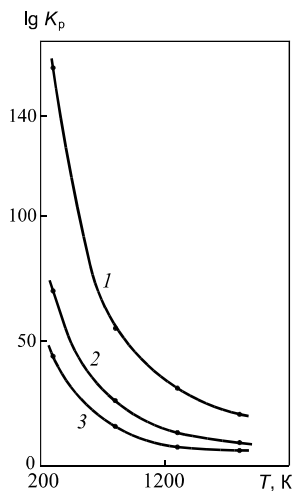
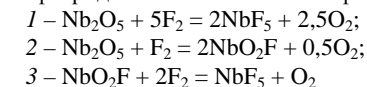


Рис. 2.20. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксида и оксифторида ниобия элементарным фтором:



2.2. Выбор фторирующего реагента

2.2.1. Фторирование ильменитовых шлаков

Ильменитовые шлаки подвергают обработке фторирующим реагентом с целью выделения титана в виде летучего фторида в газовую фазу.

При фторировании ильменитовых шлаков безводным фтороводородом при температуре выше 298 К диоксид титана не взаимодействует с последним (рис. 2.1 и 2.4), поэтому безводный фтороводород не может быть использован в качестве фторирующего реагента при переработке ильменитовых шлаков.

При обработке ильменитовых шлаков элементарным фтором образование тетрафторида титана протекает во всем рассматриваемом диапазоне температур (рис. 2.6, 2.9). Поэтому при фторидной переработке таких шлаков в качестве фторирующего реагента может быть рекомендован только элементарный фтор. На практике для этих целей обычно используют анодный газ фторных электролизеров, содержащий до 5% (об.) безводного фтороводорода. При фторировании ильменитовых шлаков анодным газом содержащийся в нем безводный фтороводород будет расходоваться на образование оксифторида титана ($TiOF_2$) и нелетучих фторидов примесных элементов.

2.2.2. Фторирование лопаритовых концентратов

Лопаритовые концентраты подвергают обработке фторирующими реагентами с целью выделения ниобия, тантала и титана в виде летучих фторидов в газовую фазу и нелетучих фторидов РЗМ в твердую фазу.

Как отмечалось в разд. 2.2.1, при фторировании титансодержащего сырья безводным фтороводородом диоксид титана не взаимодействует с HF при температурах выше 298 К.

Из результатов термодинамического анализа видно, что оксиды ниобия и тантала могут взаимодействовать с безводным фтороводородом с образованием высших фторидов (NbF_5 и TaF_5) даже при комнатной температуре (рис. 2.13 и 2.15). Однако скорость этого процесса чрезвычайно низка. На практике, для повышения скорости фторирования лопаритовых концентратов необходимы более высокие температуры. С термодинамической точки зрения при повышении температуры процесса оксиды ниобия и тантала профторировать безводным фтороводородом невозможно. Поэтому при фторировании лопаритовых концентратов безводный фтороводород не может быть рекомендован в качестве фторирующего реагента.

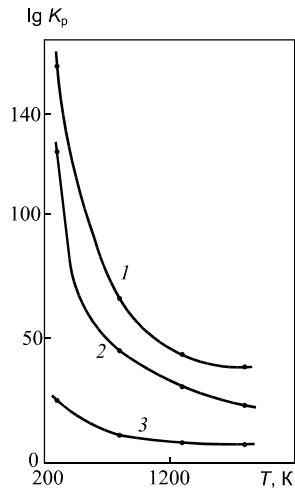


Рис. 2.21. Зависимость изменения $lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксида и оксифторида тантала элементарным фтором:

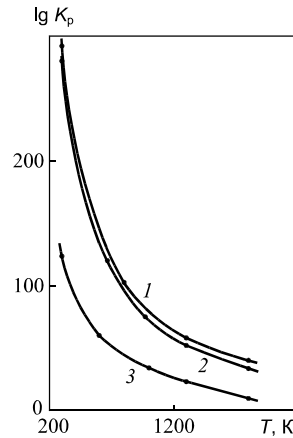
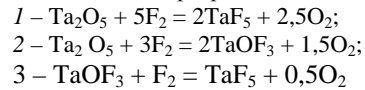


Рис. 2.22. Зависимость изменения $lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксидов редкоземельных металлов и натрия элементарным фтором:

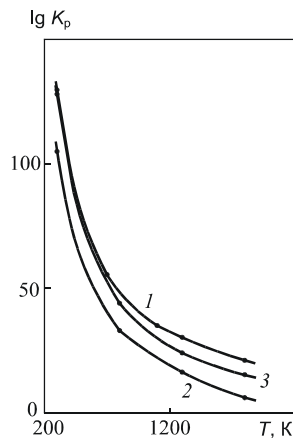
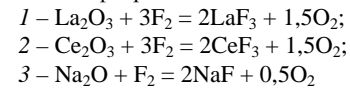
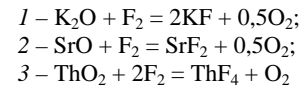


Рис. 2.23. Зависимость изменения $lg K_p$ от температуры реакций фторирования оксидов примесей лопаритовых концентратов элементарным фтором:



ПРОИЗВОДСТВО ФТОРИДОВ ИЗ ИЛЬМЕНитОВЫХ ШЛАКОВ И ЛОПАРитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

3.1. Фторирование ильменитовых шлаков

3.1.1. Определение выхода фторидов при фторировании ильменитовых шлаков элементарным фтором

Кинетика процесса фторирования различных титаносодержащих полиметаллических концентратов и продуктов их переработки изучалась рядом исследователей.

Так, например, П. В. Лапиным и др. исследованы процессы фторирования ильменитовых концентратов (содержание диоксида титана – 50,9%, гранулометрический состав 40–60 мкм) элементарным фтором и фтороводородом в интервале температур 300–600 °С. В основу исследований положен термогравиметрический способ с химическим и рентгеноструктурным анализом промежуточных и конечных продуктов реакции. Было установлено, что при фторировании таких ильменитовых шлаков элементарным фтором при температуре реакции более 350 °С происходит сильный саморазогрев навески, переходящий в горение с образованием безводного тетрафторида титана. Определено значение энергии активации, которое составляет $E_a = 26,82 \pm 0,38$ кДж/моль.

Б. Н. Судариков, Э. Г. Раков и Г. А. Ягодин также изучали кинетику фторирования оксидов титана элементарным фтором и показали, что скорость реакции растет с повышением температуры, а при температуре выше 373 К наблюдается горение твердой фазы с большим тепловыделением. Все вышеописанные кинетические исследования выполняли на

При обработке лопаритовых концентратов элементарным фтором образование пентафторидов ниобия и тантала, тетрафторида титана и трифторидов редкоземельных элементов происходит во всем рассматриваемом диапазоне температур (рис. 2.6, 2.9, 2.18–2.22). В гл. 3 будет показано, что указанные реакции фторирования протекают с достаточной скоростью. Поэтому при фторидной переработке лопаритовых концентратов в качестве фторирующего реагента необходимо использовать элементарный фтор.

Как и при фторировании ильменитовых шлаков, на практике, при осуществлении промышленной переработки лопаритовых концентратов, может быть использован анодный газ фторных электролизеров без его очистки от безводного фтороводорода.

На второй стадии термодинамических исследований, варьируя составом реагентов и внешними условиями, принципиально возможно найти условия оптимизации технологических процессов по различным критериям, таким, как выход целевого продукта, минимальное содержание нежелательных примесей состав отходов и т. д.

Так, программа CVD была создана в МВТУ в середине 1980-х годов. Она позволяет рассчитывать равновесный состав закрытых изолированных гетерогенных систем, содержащих газообразные компоненты и конденсированные фазы. Предполагается, что поведение газообразных компонентов описывается уравнениями состояния идеальных газов, а объем конденсированных фаз пренебрежимо мал. Исходные данные для расчета включают параметры, определяющие условия равновесия (температура, давление), элементарный состав системы и список индивидуальных веществ для определения их качественного состава. К ним можно отнести и термодинамические свойства индивидуальных веществ, образующихся в равновесных условиях. Эти свойства входят в базу исходных данных.

В 1990-х годах в Курчатовском институте была разработана программа “Химический верстак”, которая представляет собой существенно более мощное средство для проведения расчетов технологических процессов. Помимо расчета термодинамических равновесий, программа позволяет исследовать и моделировать кинетику процесса. Расчеты равновесий могут выполняться при четырех различных режимах: постоянстве температуры и давления, давления и энтальпии, объема и внутренней энергии, объема и температуры. Программа позволяет рассчитывать температуру горения, а также равновесие в системе при заданном количестве отведенного от системы тепла.

установках с неподвижным слоем исходной твердой фазы, т. е. фторирование проводили в "лодочках".

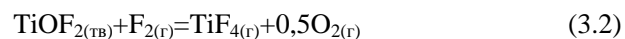
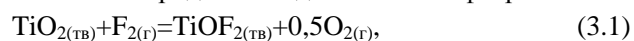
С целью определения возможности промышленного получения кондиционного TiF_4 из рутиловых концентратов Верхнеднепровского горнометаллургического комбината, отвечающего ГОСТ 22938-78, проводились исследования кинетики на полупромышленной установке с реактором шнекового типа. Показано, что процесс фторирования диоксида титана элементарным фтором протекает с большим выделением тепла. При температуре 593 К, времени фторирования 5 ч и избытке фтора 10–30% выход составил 99,0%, а при температуре 773 К за то же время – 100,0%.

В результате кинетических исследований была доказана возможность получения безводного тетрафторида титана прямым фторированием оксида титана элементарным фтором при относительно низких температурах.

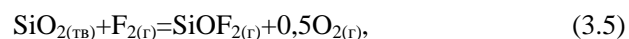
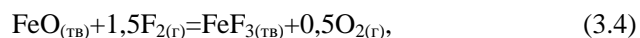
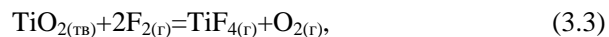
В действительности процессы фторирования титаносодержащих материалов, например ильменитовых шлаков, элементарным фтором протекают в реакторах любого типа в условиях, сильно отличающихся от приведенных в вышеуказанных исследованиях.

Крупность и удельная поверхность реагирующих частиц, подвод реагирующего элементарного фтора, его избыток, температура самовозгоревшихся частиц, удельная производительность и другие переменные параметры процесса фторирования практически невозможно смоделировать в лабораторных условиях.

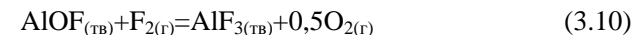
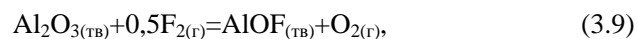
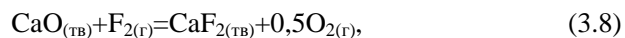
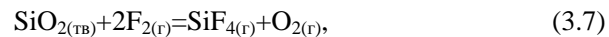
При фторировании ильменитовых шлаков происходит последовательное замещение атомов кислорода в оксидах на атомы фтора:



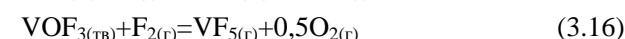
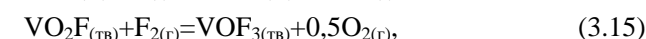
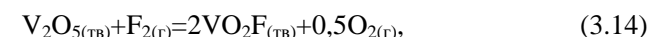
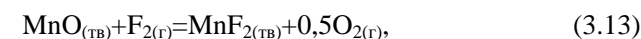
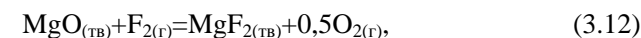
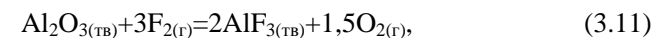
Суммарная реакция:



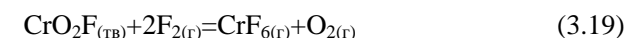
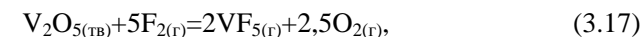
Суммарная реакция:



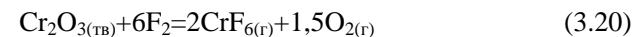
Суммарная реакция:



Суммарная реакция:



Суммарная реакция:



В результате фторирования образуется газовая фаза, содержащая TiF_4 , SiF_4 , VF_5 , CrF_6 или CrO_2F_2 и твердый остаток – FeF_3 , CaF_2 , AlF_3 , MgF_2 , MnF_2 и непрореагировавшие оксиды.

Реакция взаимодействия ильменитовых шлаков с фтором, протекающая на поверхности соприкосновения твердой и газообразной фаз, складывается из следующих процессов:

- 1) транспорта реагирующего газа к поверхности твердого;
- 2) хемосорбции газа на поверхности твердого;
- 3) химической реакции сорбированного газа с твердым;
- 4) десорбции образовавшихся газообразных фторидов с поверхности твердого;
- 5) транспортирования десорбированных газообразных фторидов.

Скорость взаимодействия ильменитовых шлаков со фтором определяется наиболее медленным из этих процессов. Процессы 1 и 5 имеют диффузионный характер, поэтому для очень тонкого слоя материала их роль незначительна. Скорость фторирования определяется процессами 2, 3 и 4. Скорость процессов 1, 3 – 5 зависит от температуры, скорость процесса 2 зависит от величины поверхности твердого и парциального давления фтора в системе. Таким образом, скорость взаимодействия ильменитовых шлаков со фтором определяется температурой, парциальным давлением фтора и физико-химическими характеристиками исходного продукта.

3.1.1.1. Фторирование в неподвижном слое

Авторы настоящей монографии для определения степени фторирования использовали навески ильменитовых шлаков массой до 100 г.

Фторирование образцов элементным фтором проводили в тонком неподвижном слое в печи с электрообогревом. Схема установки представлена на рис. 3.1. Конденсацию газовой фазы осуществляли в аппарате с воздушным охлаждением. Для исключения конденсации легколетучих продуктов реакции фторирования трубопровод и входной патрубков конденсатора нагревали с помощью внешнего источника тепла до температуры примерно 300 °С для того, чтобы не происходило их забивания в результате конденсации тетрафторида титана, т. к. $t_{\text{сублTiF}_4} = 285,5 \text{ °С}$.

Конденсатор охлаждали жидким азотом и поддерживали температуру $-90 \div -100 \text{ °С}$.

Количество выделившихся газообразных продуктов реакции определяли по изменению веса конденсатора до начала процесса и после его завершения. В твердой фазе после фторирования также определяли содержание фторидов и непрореагировавших оксидов.

В. А. Карелиным и др. изучена скорость взаимодействия ильменитовых шлаков со фтором при температурах 300, 400 и 500 °С.

Качественными наблюдениями установлено, что в температурном диапазоне 300–350 °С происходит самовозгорание твердой фазы.

Количественные данные по выходу летучих фторидов в зависимости от времени, температуры, избытка фтора представлены на рис. 3.2 – 3.7.

Из полученных результатов видно, что в температурном интервале 300–500 °С при времени фторирования 4 часа выход летучих продуктов фторирования составлял не менее 98,5% мас. Образование труднолетучих фторидов в тех же условиях происходило значительно медленнее. Из рис. 3.5 следует, что после 8 ч фторирования выход труднолетучих фторидов в том же температурном интервале составлял соответственно 65 и 90% мас. На рис. 3.6 показано, что при увеличении избытка фтора с 15 до 50% об. при температуре 500 °С выход указанных фторидов увеличивается с 90 до 98% мас. Из рис. 3.7 следует, что разбавление фтора

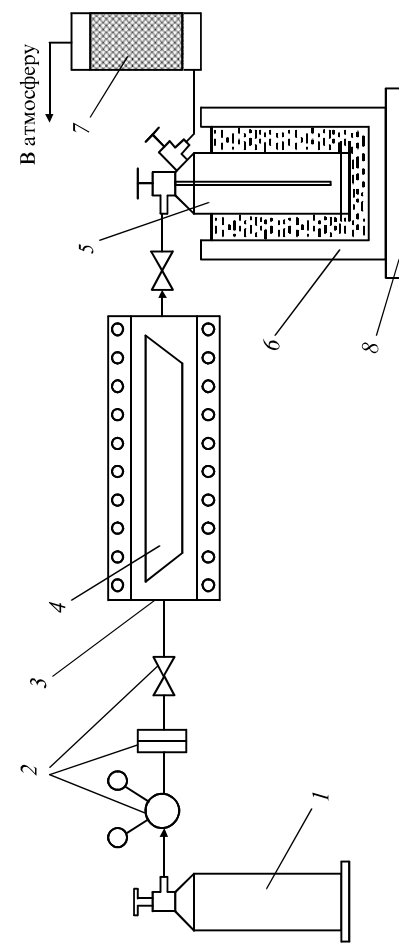


Рис. 3.1. Схема установки для определения степени фторирования в неподвижном слое: 1 – баллон с фтором; 2 – устройство подачи фтора; 3 – электропечь; 4 – лодочка с исходным сырьем; 5 – баллон сбора летучих фторидов; 6 – сосуд Дьюара; 7 – колонна сорбционная; 8 – весы

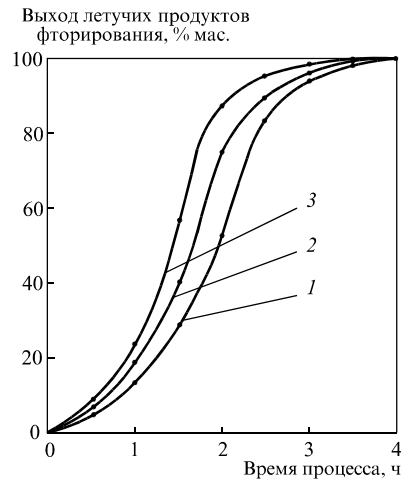


Рис. 3.2. Выход летучих продуктов фторирования от времени при фторировании ильменитовых шлаков элементарным фтором в неподвижном слое. Давление фтора – атмосферное, избыток фтора – 15% об.; $t = 300$ (1), 400 (2) и 500 °C (3)

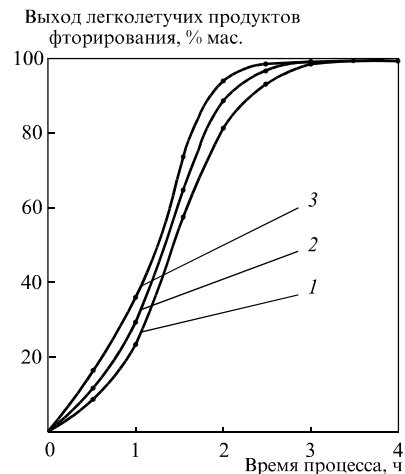


Рис. 3.3. Выход летучих продуктов фторирования от времени при различном избытке фтора в неподвижном слое. Давление фтора – атмосферное, температура – 500 °C. Избыток фтора, % об.: 1 – 15; 2 – 30 и 3 – 50

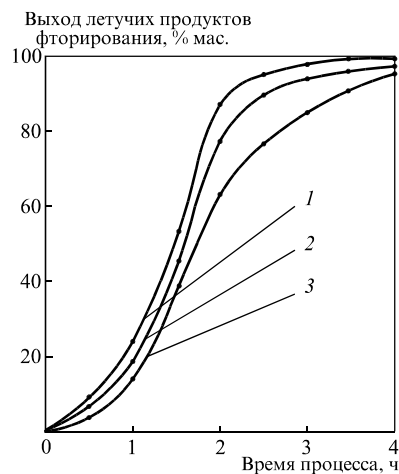


Рис. 3.4. Выход летучих продуктов фторирования в зависимости от парциального давления фтора в неподвижном слое. Температура процесса – 500 °C. Давление фтора, мм рт. ст.: 1 – 760; 2 – 400; 3 – 200

азотом примерно в 3,8 раза приводит к уменьшению выхода нелетучих фторидов примерно на 20%.

Таким образом, при фторировании ильменитовых шлаков элементарным

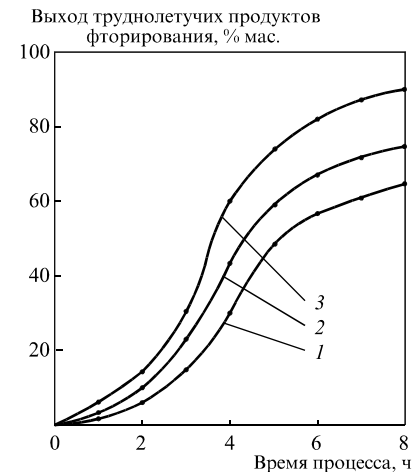


Рис. 3.5. Выход труднолетучих продуктов фторирования от времени для различных температур при фторировании в неподвижном слое. Давление фтора – атмосферное, избыток фтора – 15% об.; $t = 300$ (1), 400 (2) и 500 °C (3)

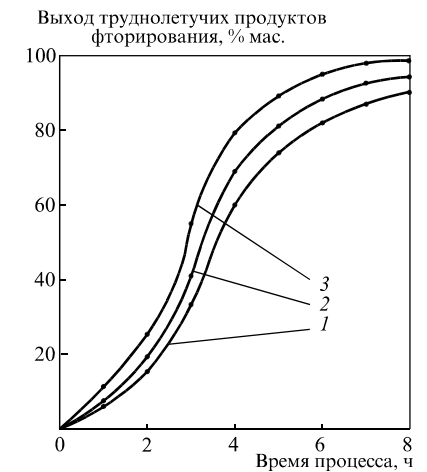


Рис. 3.6. Выход труднолетучих продуктов фторирования в зависимости от времени при различном избытке фтора в неподвижном слое. Давление фтора – атмосферное, температура – 500 °C. Избыток фтора, % об.: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 50

фтором в неподвижном слое показана принципиальная возможность проведения такого процесса. Вместе с тем определено, что лимитирующим процессом является образование труднолетучих фторидов. Поэтому для получения надлежащих технико-экономических показателей необходимо проводить данный процесс, обеспечив высокую удельную поверхность соприкосновения фтора с исходной твердой фазой. Вращающиеся или шнековые печи для этих целей непригодны, как не обеспечивающие вышеуказанного требования.

Эти аппараты непригодны также из-за того, что при фторировании возможно образование местных зон перегрева и слипание образующихся относительно легкоплавких фторидов, например фторида марганца, с нефторированной твердой фазой, приводящее к резкому сокращению удельной поверхности контакта фаз.

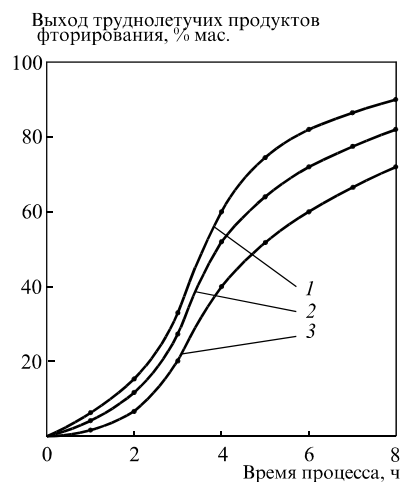


Рис. 3.7. Выход труднолетучих продуктов фторирования в зависимости от парциального давления фтора в неподвижном слое. Температура процесса – 500 °С. Давление фтора, мм рт. ст.: 1 – 760; 2 – 400; 3 – 200

По нашему мнению, для фторирования перспективнее всего использовать аппараты псевдооживленного (или "кипящего") слоя, а также реакторы факельного типа (пламенные реакторы), в которых процесс фторирования протекает в газозвеси.

Для проведения кинетических исследований процесса фторирования ильменитовых шлаков выбран аппарат кипящего слоя. Использование для этих же целей пламенного реактора не представляется возможным из-за больших удельных потерь выделяющегося тепла в опытном реакторе с малой производительностью и практической невозможности образования в нем факела.

3.1.1.2. Фторирование в "кипящем" слое

Схема экспериментальной установки с аппаратом "кипящего" слоя изображена на рис. 3.8, а общий вид реактора – на рис. 3.9.

Количество ильменитовых шлаков, загружаемых в реактор 1, не превышало 1 кг.

Процесс фторирования осуществляли в температурном диапазоне 300–500 °С и при избытке фтора 15–50% об.

Результаты исследований в зависимости от времени, температуры фторирования и избытка фтора представлены на рис. 3.10 – 3.13.

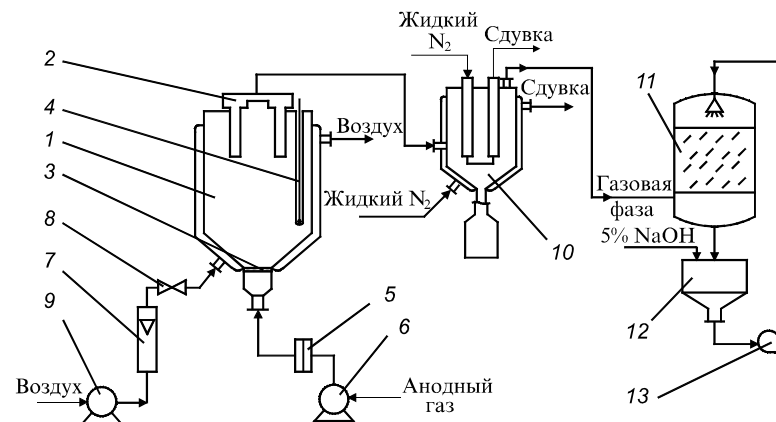


Рис. 3.8. Аппаратурно-технологическая схема лабораторной установки с реактором "кипящего" слоя: 1 – реактор "кипящего" слоя; 2 – металлокерамические фильтры; 3 – сетка; 4 – термопара; 5 – шайба расходомерная; 6 – компрессор для подачи F₂; 7, 8, 9 – ротаметр, вентиль и компрессор для подачи сжатого воздуха в рубашку реактора; 10 – конденсатор; 11 – абсорбционная колонна; 12 – емкость NaOH; 13 – насос

Из рис. 3.10 видно, что для практически полного перевода оксидов в летучие фториды в реакторе "кипящего" слоя достаточно 30 мин. При этом выход летучих фторидов составляет не менее 99% мас.

Из рис. 3.11 видно, что процесс фторирования оксидов, образующих нелетучие фториды, протекает значительно медленнее. Этот процесс заканчивается за 40 мин в исследуемом температурном диапазоне.

Все вышеописанные исследования проводили при избытке фтора, составляющем 10–15% об. от стехиометрически необходимого. На рис. 3.12 и 3.13 показано, что при увеличении избытка фтора до 50% об., как и ожидалось, время, необходимое для получения той же степени фторирования, что и при 15% об. избытке фтора, резко уменьшается. Особенно это видно при фторировании нелетучих фторидов.

Таким образом, показано, что процесс фторирования ильменитовых шлаков в "кипящем" слое протекает с достаточно высокой скоростью и данный аппарат может быть положен в основу технологии при создании промышленного производства.

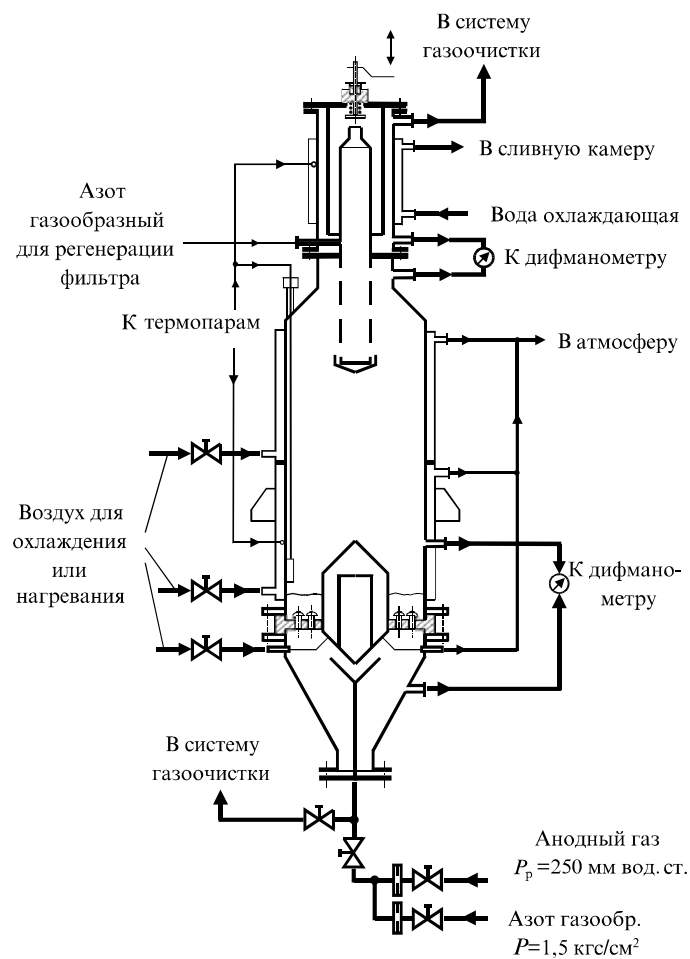


Рис. 3.9. Реактор "кипящего" слоя

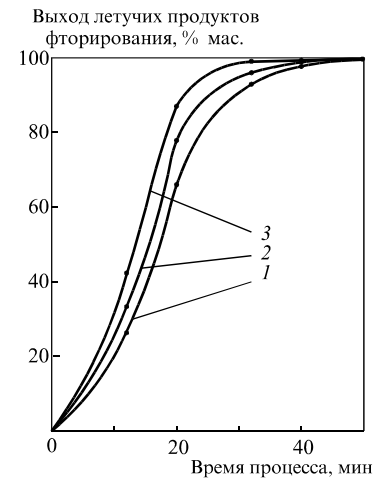


Рис. 3.10. Выход летучих продуктов фторирования в зависимости от времени при фторировании ильменитовых шлаков элементарным фтором в "кипящем" слое. Давление фтора – атмосферное, избыток фтора – 15% об.; $t = 300$ (1), 400 (2) и 500 °C (3)

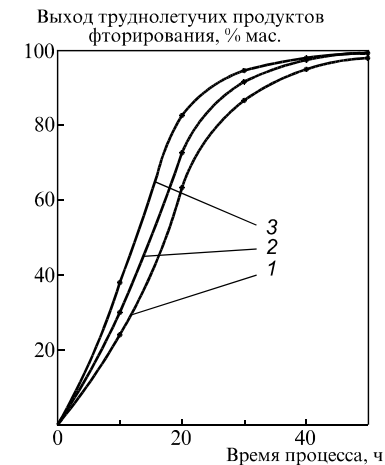
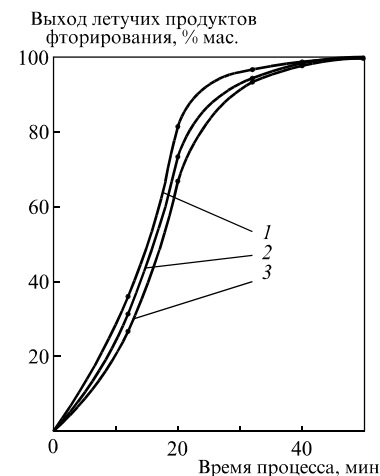


Рис. 3.11. Выход труднолетучих продуктов фторирования в зависимости от времени для различных температур при фторировании в "кипящем" слое. Давление фтора – атмосферное, избыток фтора – 15% об.; $t = 300$ (1), 400 (2) и 500 °C (3)

Рис. 3.12. Выход летучих продуктов фторирования в зависимости от времени при различном избытке фтора в "кипящем" слое. Давление фтора – атмосферное, температура – 500 °C. Избыток фтора, % об.: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 50



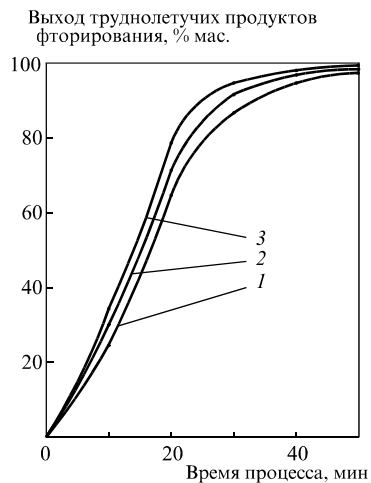


Рис. 3.13. Выход труднолетучих продуктов фторирования в зависимости от времени при различном избытке фтора в "кипящем" слое. Давление фтора – атмосферное, температура – 500 °С. Избыток фтора, % об.: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 50

3.1.2. Описание технологической схемы фторирования ильменитовых шлаков

В соответствии с приведенным термодинамическим и кинетическим анализом для фторирования ильменитовых шлаков в качестве фторизирующего реагента выбран элементный фтор.

Этот реагент получают электролизом безводного фтороводорода в расплаве трифторида калия. Анодный газ, содержащий примерно 95% об. элементного фтора и до 5% об. безводного фтороводорода, без очистки используют для фторирования ильменитовых шлаков.

Принципиальная технологическая схема фторирования ильменитовых шлаков показана на рис. 3.14.

Для повышения степени использования фторизирующего реагента и более полного фторирования ильменитовых шлаков процесс фторирования осуществляют в две стадии:

– На первой стадии фторирования в качестве фторизирующего реагента используют 10–15% об. избыток анодного газа, поступающий со второй стадии фторирования. Процесс фторирования проводят при температуре 300–350 °С при большом избытке исходной твердой фазы – ильменитовых шлаков.

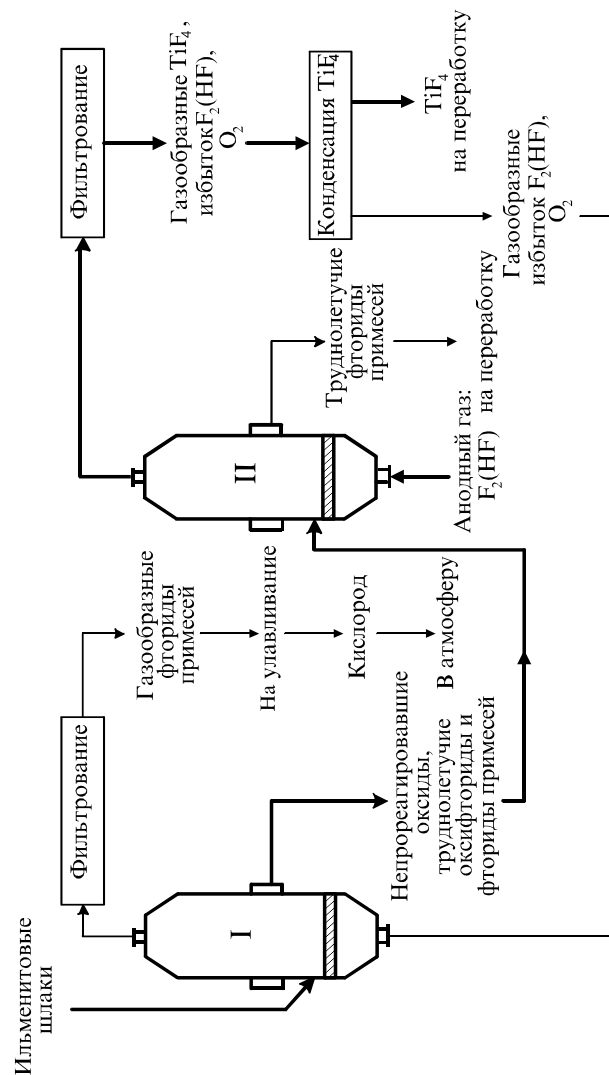
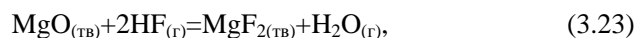
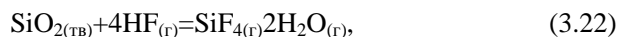
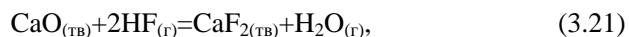


Рис. 3.14. Принципиальная схема фторирования ильменитовых шлаков

При этом, в условиях недостатка анодного газа, могут протекать реакции (3.1), (3.4), (3.5), (3.8), (3.9), (3.12), (3.13), (3.14), (3.15), (3.18), а также реакции взаимодействия фторидов примесей со фтороводородом, находящемся в анодном газе:



Образовавшийся по реакции (3.1) нелетучий оксифторид титана, а также непрореагировавший исходный диоксид титана вместе со фторидами и непрореагировавшими оксидами нелетучих примесей направляют на фторирование анодным газом на 2-ю стадию. Газовую фазу, состоящую из тетрафторида кремния, пентафторида ванадия, оксифторида хрома, кислорода, фтороводорода и паров воды, направляют на улавливание.

– **На второй стадии** фторированию подвергают твердые продукты, полученные на 1-й стадии. Анодный газ подают в реактор фторирования с 10–15% об. избытком фтора от стехиометрически необходимого количества. При этом осуществляются реакции синтеза тетрафторида титана из его оксида и оксифторида (реакции (3.2) и (3.3)).

Во всех реакциях фторирования выделяется большое количество тепла. Это экзотермические процессы.

Отвод тепла этих реакций осуществляют через охлаждаемую стенку реактора фторирования, а также с отходящими на конденсацию газами.

Тетрафторид титана выделяют из газовой фазы (после ее фильтрации) конденсацией при температуре 70–80 °С. Выделенный тетрафторид титана является исходным продуктом для получения металлического титана, пигментного диоксида титана или других соединений, например, нитрида и карбида титана.

Твердый остаток фторидов примесей в ильменитовых шлаках можно перерабатывать электролитическим способом или использовать в металлургии в качестве раскислителя при выплавке сталей, сплавов, а также после обработки серной кислотой и извлечения безводного фтороводорода применять в виде сульфатов в качестве раскислительных добавок в производстве цемента.

Расход элементарного фтора в виде анодного газа фторных электролизеров для переработки 1 т ильменитовых шлаков составляет 0,98 т фтора на 1 т ильменитовых шлаков.

Однако при последующей переработке тетрафторида титана электролитическим методом с целью получения металлического титана в качестве побочного продукта электролиза образуется элементарный фтор в количестве 0,9 т F₂ на 1 т ильменитовых шлаков. Таким образом, фторирующий реагент можно практически полностью использовать повторно для процесса фторирования.

При фторировании ильменитовых шлаков может быть использована хорошо отработанная и применяемая в промышленном масштабе аппаратура, нашедшая применение при фторировании оксидов урана. В частности, в качестве реактора для 1-й стадии фторирования в избытке твердой фазы могут применяться либо аппарат комбинированного типа (АКТ), состоящий из горизонтального, нагреваемого внешним источником тепла реактора с мешалкой и вертикального нагреваемого аппарата с газозвесью ильменитовых шлаков в отходящих газах 2-й стадии фторирования, либо аппарат "кипящего" слоя. На 2-й стадии фторирования можно использовать факельный (пламенный) реактор, состоящий из вертикальной охлаждаемой водой части, с устройством подачи газозвеси порошка частично профторированных ильменитовых шлаков в анодном газе и горизонтальной части, предназначенной для выгрузки образовавшейся в процессе реакции твердой фазы. Полноту процесса фторирования (по диоксиду титана 99,0–99,5%) регулируют изменением соотношения подаваемых в зону реакций фторирующего реагента и твердых продуктов, получаемых на 1-й стадии фторирования.

Преимущество использования пламенного реактора состоит в возможности использования для его изготовления обычной углеродистой стали, поскольку он работает в условиях "холодной стенки". В результате происходит пассивация внутренних поверхностей пламенного реактора за счет образования твердой защитной фторидной пленки и резко увеличивается ресурс его работы.

Технологическая схема переработки ильменитовых шлаков фторидным способом представлена на рис. 3.15.

Безводная фторидная технология переработки такого сырья малопеределельна, осуществляется в полностью герметичной, коррозионностойкой аппаратуре, практически не приводит к сбросу газообразных, жидких и твердых отходов, поэтому является экологически чистой.

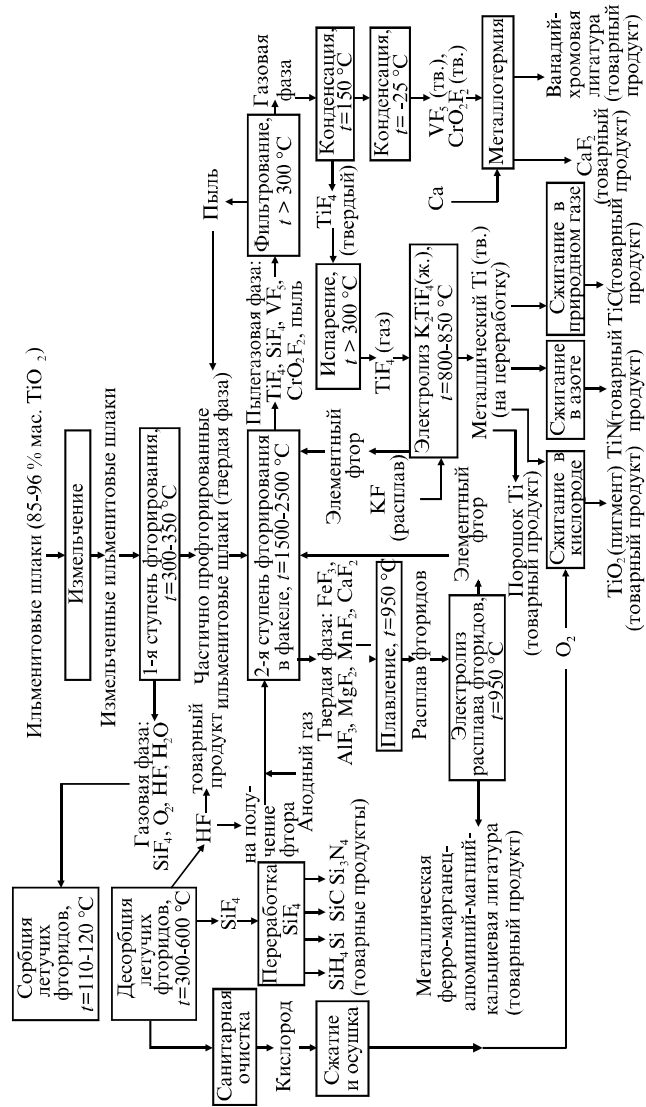


Рис. 3.15. Принципиальная технологическая схема переработки ильменитовых шлаков фторидным способом

Длительный ресурс работы технологического оборудования без капитального ремонта в течение не менее 10 лет, высокая производитель-

ность труда, полное использование фторирующего реагента с рециклом фтора при электролитической переработке тетрафторида титана обеспечивают технико-экономические преимущества предлагаемой технологии.

Фторидную технологию переработки ильменитовых шлаков можно с успехом применять при создании новых производств или, практически без больших капиталовложений, при проведении конверсии предприятий Минатома, имеющих избыток мощностей по производству безводного фтороводорода и элементарного фтора.

3.2. Фторирование лопаритовых концентратов

Лопарит представляет собой титано-ниобат кальция, натрия и редкоземельных элементов. Его состав можно выразить формулой $(Ca, La, Ce, Na)(Ti, Nb)O_3$.

Содержание основных элементов и гранулометрический состав лопаритовых концентратов представлены в табл. 2.2 и 3.1.

Насыпной вес лопаритовых концентратов составляет 3980 кг/м^3 .

В соответствии с проведенным термодинамическим анализом, выполненным в гл. 2, для фторирования лопаритовых концентратов в качестве фторирующего реагента выбран анодный газ фторных электролизеров.

3.2.1. Экспериментальные исследования процесса фторирования лопаритовых концентратов элементарным фтором

Для определения степени фторирования были проведены экспериментальные исследования по фторированию лопаритовых концентратов анодным газом фторных электролизеров. Исследования проводили в неподвижном слое исходных концентратов ("в лодочках") на опытной установке, состоящей из электрообогреваемой печи с герметичной ретортой, в которую помещали "лодочку" с лопаритовым концентратом.

Таблица 3.1
Гранулометрический состав лопаритовых концентратов

Классы крупности, мм	Выход, %
0,40	7,8
0,15	65,2
0,071	22,6
-0,07	4,4

Состав лопаритовых концентратов соответствовал техническим условиям ТУ-1763-047-00194530-95.

Летучие продукты реакций фторирования конденсировали в охлажденном конденсаторе и перед сбросом нейтрализовали раствором щелочи.

В процессе проведения экспериментов измеряли температуру стенки реторты электрической печи.

Проведены исследования влияния температуры и избытка фторирующего реагента (анодного газа) на выходные параметры процесса в температурном диапазоне 300–500 °С. В каждом выполненном эксперименте фторировали не более 5 кг лопаритовых концентратов в течение 6–8 ч.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Результаты фторирования лопаритовых концентратов в неподвижном слое в зависимости от расхода фтора

№ опыта	Расход фтора, кг/ч	Состав исходного сырья, % мас.			
		TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	(PЗМ) ₂ O ₃
1	0,7	32,0	8,0	0,6	30,0
2	1,0	32,0	8,0	0,6	30,0
№ опыта	Расход фтора, кг/ч	Состав фторидного огарка, % мас.			
		TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	(PЗМ) ₂ O ₃
1	0,7	6,7	1,0	0,7	42,7
2	1,0	6,7	0,1	0,2	62,5
№ опыта	Расход фтора, кг/ч	Степень фторирования, % мас.			
		TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	(PЗМ) ₂ O ₃
1	0,7	91,62	95,00	53,33	51,72
2	1,0	99,06	99,87	96,67	95,04

Из этой таблицы следует, что лопаритовые концентраты по ТУ-1763-047-00194530-95 с гранулометрическим составом, указанным в табл. 3.1, фторируются элементарным фтором в неподвижном слое порошка при температуре 500 °С с достаточной для промышленного производства полнотой.

Исходя из благоприятных термодинамических характеристик автогенных процессов фторирования лопаритовых концентратов элементарным фтором (в процессе фторирования происходит выделение большого количества тепла) и учитывая саморазогрев и воспламенение частиц твердой фазы при температуре более 500 °С, можно рекомендовать для использования в промышленном масштабе реакторы фторирования различного типа (реактор с перемешиванием порошка мешалкой, аппарат кипящего слоя, пламенный реактор). Определяющим условием проведения процесса фторирования в промышленном масштабе является поддержание всех частиц твердого материала в реакторе при температуре ниже точки плавления самых легкоплавких продуктов реакции исходного полиметаллического сырья. При фторировании лопаритовых концентратов элементарным фтором такими веществами являются фториды натрия и калия, температуры плавления которых составляют 992 и 857 °С соответственно. Следовательно, для того чтобы исключить оплавление частиц сырья в любой точке реакционного пространства реактора и, как следствие, добиться максимальной полноты и скорости фторирования лопаритовых концентратов, технологический процесс необходимо проводить в термостатированных условиях при температуре 500–850 °С.

Такие условия с регулированием заданной температуры наиболее реально можно осуществить в аппарате с хорошим тепло- и массообменом. Этим условиям удовлетворяет аппарат "кипящего" слоя.

В химической и металлургической промышленности для технологических операций, основанных на гетерогенных реакциях газ – твердое, широкое распространение получили процессы, в которых частицы материала находятся в восходящем потоке газа, иначе говоря – в "кипящем" или "псевдожидком" состоянии. В такое состояние зернистый материал переходит при определенных скоростях газового потока. С достижением критической скорости слой материала расширяется (порозный слой) и переходит в "псевдожидкое" состояние, характеризующееся интенсивным движением частиц в потоке, причем по внешнему виду слой напоминает кипящую жидкость.

Сопротивление кипящего слоя, аналогичное гидростатическому давлению столба жидкости, может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta P = H(\delta_{\text{ТВ}} - \delta_{\text{газа}}) \cdot (1 - \delta), \quad (3.25)$$

где H – высота кипящего слоя; $\delta_{\text{ТВ}}$, $\delta_{\text{газа}}$ – плотности твердых частиц и газа; δ – относительная доля газа в объеме слоя ("порозность" слоя).

Уникальные условия тепло- и массопереноса, возможность полной автоматизации и создания герметичной аппаратуры, обеспечивающей экологические требования, создали предпосылки по широкому внедрению "кипящего" слоя практически во всех отраслях народного хозяйства, в том числе и при переработке полиметаллического сырья, каковым являются лопаритовые концентраты.

К настоящему времени разработаны и устойчиво работают в производстве цветных металлов аппараты "кипящего" слоя различной удельной производительности (1100–1300 кг/(м²·ч)). Унос твердой фазы – огарка в виде частиц пыли в таких реакторах составляет от 25 до 90%. Выделение твердой фазы из пылегазового потока производят в циклонах. Примером таких процессов может служить окислительный обжиг сульфидов различных металлов при температуре 900–1100 °С. Содержание непрофторированных лопаритовых концентратов в "огарке" может быть задано и обеспечено конструктивно на уровне, не превышающем 0,5% мас. Коррозия аппарата "кипящего" слоя при фторировании анодным газом незначительна, поэтому реактор данного типа рекомендуется использовать при проведении процесса фторирования лопаритовых концентратов элементарным фтором в промышленном масштабе.

Преимущества "кипящего" слоя дисперсных материалов для существенного ускорения физико-химических, тепловых и других процессов в гетерогенных системах, описанные А. Д. Бессером, позволяют применять такие аппараты и для осуществления других технологических процессов предлагаемой технологии, например, при нагревании, испарении и конденсации фторидов на частицах металлического порошка.

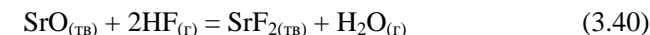
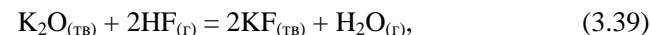
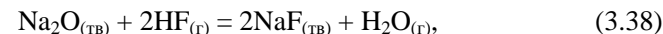
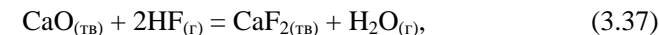
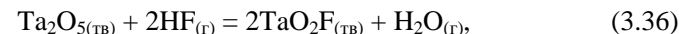
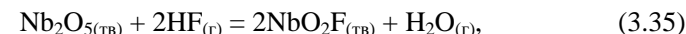
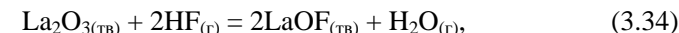
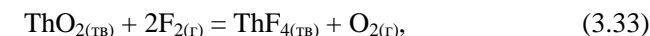
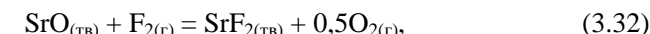
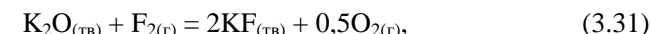
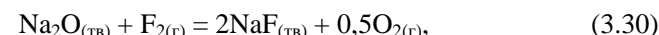
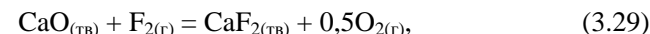
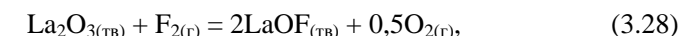
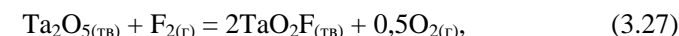
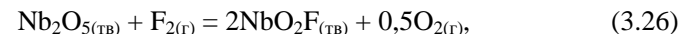
3.2.2. Технологическая схема фторирования лопаритовых концентратов

Для повышения степени использования фторирующего реагента и более полного фторирования лопаритовых концентратов так же как и при фторировании ильменитовых шлаков авторами настоящей работы процесс фторирования предложено осуществлять в две стадии.

На первой стадии фторирования в качестве фторирующего реагента используют избыток элементарного фтора (10–15% об. относительно стехиометрически необходимого количества), поступающий со второй стадии фторирования.

Процесс фторирования проводят в температурном диапазоне 350–500 °С при значительном избытке твердой фазы – лопаритовых концентратов, поступающих на переработку.

В условиях недостатка фторирующего реагента, кроме реакций (3.1), (3.4), (3.5), (3.8), (3.9), могут дополнительно протекать реакции взаимодействия оксидов соединений, входящих в состав лопаритовых концентратов, с элементарным фтором, а в случае использования анодного газа также и с безводным фтороводородом с образованием оксифторидов и труднолетучих фторидов:

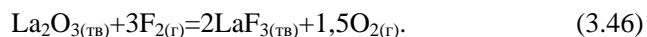
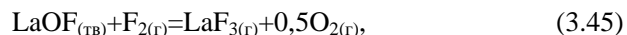
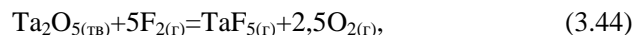
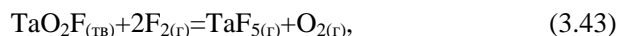
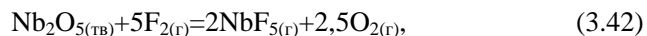
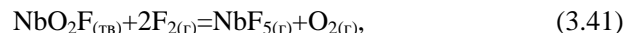


Твердые продукты реакций (3.1), (3.4), (3.8), (3.9), (3.26) – (3.28), (3.30) – (3.40) выгружают из аппарата фторирования и направляют на дальнейшее фторирование анодным газом на 2-ю стадию.

Инертную составляющую газовой фазы – кислород, безводный фтороводород, пары воды после санитарной очистки сбрасывают в атмосферу.

На второй стадии проводят фторирование твердых продуктов, образовавшихся на 1-й стадии фторирования лопаритовых концентратов. В качестве фторирующего реагента используют рециклируемый элементарный фтор, который подают в реактор фторирования с избытком в 10–15% об. относительно стехиометрически необходимого количества.

При этом, в условиях избытка элементарного фтора, кроме реакций (3.2) – (3.4), (3.10), (3.11), (3.29) – (3.33) дополнительно протекают следующие основные химические реакции:



Реакции фторирования исходных оксидов и оксифторидов протекают с выделением большого количества тепла. Это экзотермические процессы.

Полноту процесса фторирования регулируют, изменяя соотношение подаваемых в зону реакции элементного фтора и твердых продуктов реакций 1-й стадии фторирования лопаритовых концентратов.

При фторировании лопаритовых концентратов тепловой эффект реакции в 2,5 раза выше, чем в аналогичной реакции фторирования закиси урана (U_3O_8). Поэтому реакции (3.2), (3.3), (3.5) – (3.7), (3.41) – (3.46) протекают в факеле при температуре более 2000 °С. Отвод тепла реакций 2-й стадии фторирования осуществляют через охлаждаемую водой стенку реактора, а также с отходящими на конденсацию газами.

Процесс фторирования можно проводить либо в пламенном реакторе, либо в аппарате "кипящего" слоя. При использовании пламенного реактора существует вероятность налипания образующихся низкоплавких фторидов, например фторидов щелочных металлов, на стенки реактора, что приводит к его забиванию.

Возможность применения пламенного реактора заключается в необходимости подбора таких технологических параметров процесса, при которых налипания легкоплавких фторидов на внутренние стенки реактора не происходит.

Применение аппарата "кипящего" слоя в процессах фторирования ограничивается недостаточной площадью поверхности теплоотвода и необходимостью применения фторидного компрессора, позволяющего обеспечить создание "кипящего" слоя исходной твердой фазы. Температура стенок реактора "кипящего" слоя не должна превышать 700 °С из-за того, что дальнейшее увеличение температуры приводит к их разрушению.

Образующиеся тетрафторид титана, пентафториды ниобия и тантала выделяют из газовой фазы (после ее фильтрации) конденсацией при температурах ниже их температур десублимации и кипения, составляющих 285,5, 234,5 и 229,2 °С соответственно.

В связи с тем, что температуры кипения указанных выше соединений близки, тетрафторид титана и пентафториды ниобия и тантала можно выделять из газовой фазы совместной конденсацией при температуре выше температуры кипения безводного фтороводорода (выше +19,5 °С) с последующим их разделением ректификацией и переработкой до товарных продуктов.

Твердый остаток продуктов 2-й стадии фторирования лопаритовых концентратов, состоящий из фторидов редкоземельных элементов и фторидов примесей направляют на переработку с целью извлечения редкоземельных элементов, стронция и тория.

Расход элементного фтора в виде анодного газа фторных электролизеров для переработки лопаритовых концентратов составляет 0,67 т F_2 на 1 т лопаритовых концентратов.

Принципиальная технологическая схема фторидной переработки лопаритовых концентратов приведена на рис. 3.16.

Основными элементами этой схемы являются:

- непосредственно сам реактор фторирования и аппарат улавливания избытка фтора, выходящего из процесса фторирования;
- блок фильтрования и конденсации газообразных фторидов титана, ниобия и тантала;
- линия улавливания газообразных фторидов примесей и безводного фтороводорода;
- устройство сбора и передачи труднолетучих фторидов для их дальнейшей переработки.

Подбор материала аппаратуры осуществляют в зависимости от конструкции аппаратов и конкретных условий осуществления технологических процессов.

ПЕРЕРАБОТКА ЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ

4.1. Разделение фторидов титана, ниобия и тантала

4.1.1. Отделение тетрафторида титана от пентафторидов ниобия и тантала

При фторидной переработке лопаритовых концентратов возникает необходимость в разделении смеси фторидов титана, ниобия и тантала на индивидуальные вещества. Разделение такой смеси фторидов может быть осуществлено с использованием различий физических свойств, например температуры плавления, температурной зависимости давления паров фторидов, плотности и физико-химических свойств веществ, например растворимости, экстрагируемости и др.

Наиболее простой и безотходный способ отделения тетрафторида титана от пентафторидов ниобия и тантала основан на различии температурной зависимости давления их паров:

– для TiF_4 ($336,75 \leq T \leq 616,15$ K)

$$\lg p \text{ (Па)} = 21,696 - 5331,51 / T - 2,567 \lg T; \quad (4.1)$$

– для NbF_5 ($373 \leq T \leq 423$ K)

$$\lg p \text{ (Па)} = 10,497 - 2778 / T; \quad (4.2)$$

– для TaF_5 ($315 \leq T \leq 532$ K),

$$\lg p \text{ (Па)} = 10,649 - 2843 / T. \quad (4.3)$$

С целью отделения тетрафторида титана от пентафторидов ниобия и тантала можно осуществить их трехступенчатую отгонку.

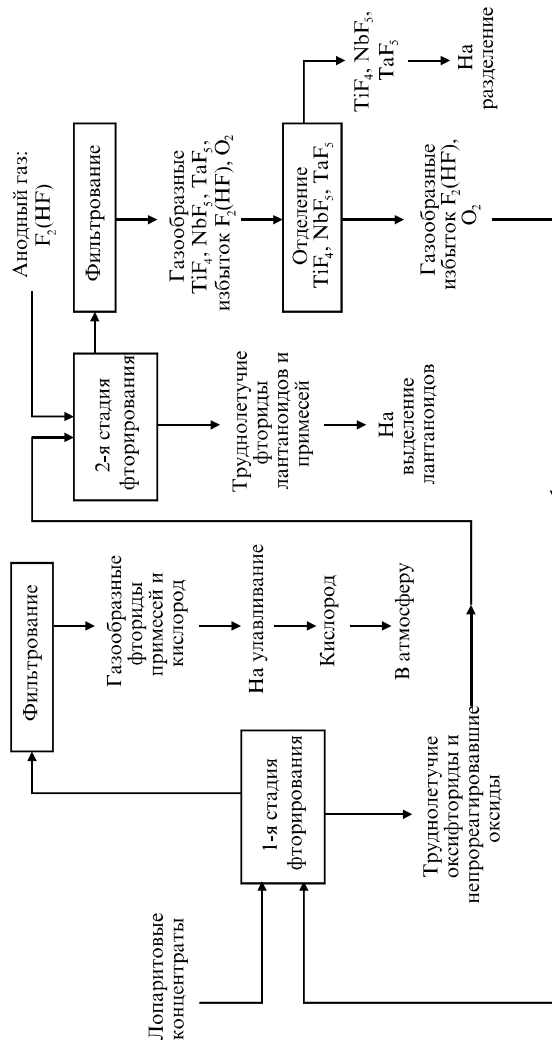


Рис. 3.16. Принципиальная технологическая схема фторирования лопаритовых концентратов

Каждая ступень отгонки состоит из последовательно соединенных аппаратов: испарителя и конденсатора. Конденсацию пентафторидов ниобия и тантала проводят в аппарате на движущемся насыпном слое никелевого порошка. Принципиальная технологическая схема этих процессов представлена на рис. 4.1. Система указанных аппаратов работает под разрежением.

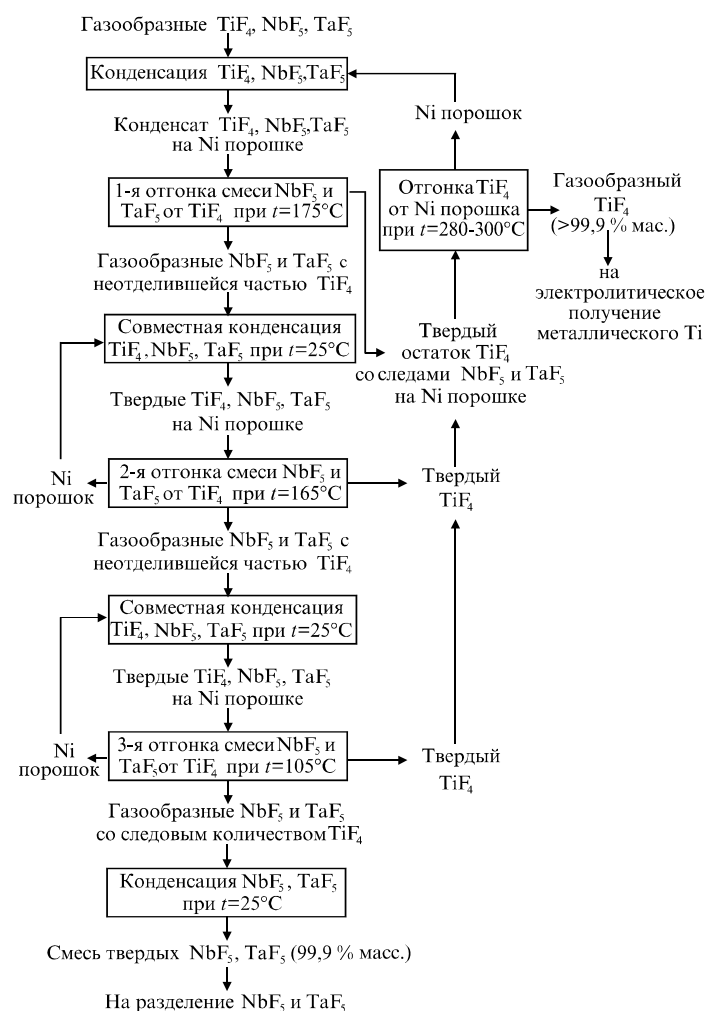


Рис. 4.1. Принципиальная технологическая схема отделения тетрафторида титана от пентафторидов ниобия и тантала

В испарителе 1-й ступени отгонки поддерживают температуру 175 °С, а в конденсаторах на всех ступенях отгонки не выше 25 °С. Баланс продуктов 1-й ступени отгонки приведен в табл. 4.1.

В качестве аппарата-испарителя используют вращающуюся электрическую печь или аппарат "кипящего" слоя, а конденсацию фторидов осуществляют на движущемся или кипящем слое никелевого порошка $d = 500\text{--}1000$ мкм.

Из конденсатора 1-й ступени смесь фторидов титана, ниобия, тантала и никелевого порошка поршневым пневмотранспортом передают в испаритель 2-й ступени. Из испарителя 1-й ступени твердая смесь фторида титана на никелевом порошке со следами фторидов ниобия и тантала поступает на переработку.

Таблица 4.1
Баланс продуктов 1-й ступени отгонки, получаемых при фторидной переработке 1 т лопаритовых концентратов

Приход		Расход						
Исходная смесь		Остаток в испарителе			Конденсат			
Компонент	Масса, кг	%	Компонент	Масса, кг	%	Компонент	Масса, кг	%
TiF_4	615,78	82,68	TiF_4	511,0	99,91	TiF_4	104,78	44,91
NbF_5	120,88	16,23	NbF_5	0,44	0,086	NbF_5	120,44	51,62
TaF_5	8,12	1,09	TaF_5	0,02	0,004	TaF_5	8,10	3,47
	744,78	100,00		511,46	100,00		233,32	100,00
744,78 кг			511,46 + 233,32 = 744,78 кг					

В испарителе 2-й ступени, материальный баланс продуктов которой дан в табл. 4.2, поддерживают температуру 165 °С. Из конденсатора 2-й ступени смесь фторидов титана, ниобия, тантала и порошка никеля поршневым пневмотранспортом передают в испаритель 3-й ступени. Из испарителя 2-й ступени смесь фторида титана на порошке никеля со следами фторидов ниобия и тантала передают в сборник-испаритель фторида титана на его дальнейшую переработку.

В испарителе 3-й ступени, баланс продуктов которой представлен в табл. 4.3, поддерживают температуру 105 °С. Из конденсатора 3-й ступени смесь фторидов ниобия и тантала на порошке никеля со следами фторида титана поршневым пневмотранспортом передают на разделение пентафторидов ниобия и тантала. Из испарителя 3-й ступени смесь фто-

ридов титана, ниобия и тантала на порошке никеля возвращают в испаритель 2-й ступени.

Поскольку остаток с 3-й ступени отгонки возвращают на 2-ю ступень, а со 2-й ступени на 1-ю ступень отгонки, то для дальнейшей переработки фторида титана поступает продукт следующего состава: $TiF_4 \sim 615,16$ кг; $NbF_5 \sim 0,42$ кг; $TaF_5 \sim 0,2$ кг.

Т а б л и ц а 4.2

Баланс продуктов 2-й ступени отгонки

Приход			Расход					
Исходная смесь			Остаток в испарителе			Конденсат		
Компонент	Масса, кг	%	Компонент	Масса, кг	%	Компонент	Масса, кг	%
TiF_4	104,78	44,91	TiF_4	88,90	99,97	TiF_4	15,88	11,00
NbF_5	120,44	51,62	NbF_5	0,02	0,02	NbF_5	120,42	83,40
TaF_5	8,10	3,47	TaF_5	0,01	0,01	TaF_5	8,09	5,60
	233,32	100,00		88,93	100,00		144,39	100,00
233,32 кг			88,93+144,39=233,32 кг					

В процесс разделения пентафторидов ниобия и тантала поступает продукт, имеющий состав: $TiF_4 \sim 0,62$ кг; $NbF_5 \sim 120,46$ кг; $TaF_5 \sim 7,95$ кг.

Т а б л и ц а 4.3

Баланс продуктов 3-й ступени отгонки

Приход			Расход					
Исходная смесь			Остаток в испарителе			Конденсат		
Компонент	Масса, кг	%	Компонент	Масса, кг	%	Компонент	Масса, кг	%
TiF_4	15,88	11,00	TiF_4	15,79	30,50	TiF_4	0,09	0,10
NbF_5	120,42	83,40	NbF_5	33,74	65,17	NbF_5	86,68	93,59
TaF_5	8,09	5,60	TaF_5	2,24	4,33	TaF_5	5,85	6,31
	144,39	100,00		51,77	100,00		92,62	100,00
144,39 кг			51,77+92,62=144,39 кг					

В сборнике-испарителе фторида титана проводят отгонку фторида титана от никелевого порошка в температурном интервале 280–300 °С. Газообразный фторид титана направляют на электролиз для получения металлического порошка титана. Оставшийся в испарителе никелевый порошок возвращают в процессы конденсации и фильтрации.

Пентафториды ниобия и тантала имеют очень близкие физико-химические свойства. Поэтому их разделение – более сложная задача по сравнению с отделением от тетрафторида титана.

А. Н. Зеликман и Г. А. Меерсон предложили разделять пентафториды ниобия и тантала известными способами дробной кристаллизации комплексных фторидных солей, экстракцией органическими растворителями из растворов фторидов, содержащих плавиковую и серную кислоты. Однако разделение смесей ниобия и тантала указанными способами приводит к потере исходной фторидной формы соединений и получению их в виде комплексных фторидных солей или оксидов. Это не всегда удобно для последующей переработки. В результате образуется большое количество жидких органических и неорганических отходов, обезвреживание которых требует сложной переработки.

Без образования жидких отходов и потери товарной формы пентафториды ниобия и тантала можно разделить методом ректификации смеси фторидов, центробежным способом в газовой фазе или в расплаве при температуре примерно 100 °С.

Ректификационный метод разделения изучался рядом исследователей, однако низкие разделительные характеристики насадки в виде колец Рашига (большой свободный объем и малая удельная поверхность насадки) приводили к необходимости создания ректификационных колонн большой высоты (≥ 250 м), что делало ректификационный способ практически неосуществимым.

Авторами настоящей работы предложено использовать спирально-призматическую насадку для заполнения ректификационной колонны. Эту насадку применяют при разделении изотопов кислорода. Ниже приведен расчет такой ректификационной колонны по специальной программе, разработанной авторами учебного пособия.

4.1.2. Расчет ректификационной колонны для разделения смеси пентафторидов ниобия и тантала

4.1.2.1. Исходные данные

При фторировании 1 т лопаритовых концентратов при 100%-м выходе образуется 108,9 кг NbF_5 и 6,74 кг TaF_5 , всего 115,64 кг. Расчет проводим по указанному максимальному количеству без учета возможных потерь.

Поскольку температура кипения TaF_5 составляет 229 °С, а NbF_5 –

234 °С, следовательно, TaF₅ является низкокипящим компонентом (НК), а NbF₅ – высококипящим (ВК).

Необходимо разделить пентафториды до содержания TaF₅ в NbF₅ 0,1% мас. и наоборот. Поскольку все расчеты процессов ректификации проводятся в мольных долях, необходимо массовые проценты перевести в мольные доли, что соответствует мольной доле НК в дистилляте $x_p = 0,9985$ и мольной доле НК в кубовом остатке $x_w = 6,81 \cdot 10^{-4}$. Мольная доля НК в исходной смеси составляет величину $x_f = 0,0397$.

Процесс ректификации непрерывный, проводится при атмосферном давлении.

4.1.2.2. Построение p - x - и x - y -диаграмм

Давление насыщенного пара над пентафторидами ниобия и тантала определяется по уравнениям

$$\lg p_{\text{TaF}_5} = 8,524 - \frac{2834}{T}, \quad (4.4)$$

$$\lg p_{\text{NbF}_5} = 8,3716 - \frac{2779,3}{T}. \quad (4.5)$$

Предположим, что смесь пентафторидов является идеальной, т.е. подчиняется закону Рауля. Следовательно, для исследуемой смеси справедливо следующее выражение:

$$p_{\Sigma} = p_{\text{TaF}_5} + p_{\text{NbF}_5} = \left(10^{8,524 - \frac{2834}{T}}\right) \cdot x + 10^{8,3716 - \frac{2779,3}{T}} \cdot (1-x). \quad (4.6)$$

Согласно выражению (4.6), на рис. 4.2 построена p - x -диаграмма, в которой по оси абсцисс отложен состав жидкости, а по оси ординат – давление пара p . Зависимости парциального давления $p_{\text{НК}}$ от состава смеси при разных температурах выражаются линиями OB , полного давления – линиями AB . Отрезок DB соответствует $p_{\text{НК}}$, а отрезок OA – $p_{\text{ВК}}$.

Для определения температур кипения смесей различного состава построим ряд изотерм полного давления $AB, A_1B_1, A_2B_2, \dots$ соответствующих температурам T, T_1, T_2, \dots . Далее проводим линию атмосферного давления. В точке R пересечения линии AB с линией $p = 760$ мм рт. ст. смесь закипит. Аналогично можно найти, что при температурах T_1, T_2 будут кипеть смеси состава x_1 и x_2 .

Для нахождения состава паров надо определить парциальное давление пара НК над жидкостью при температурах кипения. Покажем это на примере смеси состава x . Ордината $p_{\text{НК}}$ прямой OB , соответ-

ствующая абсциссе x , представляет собой парциальное давление пара НК; мольная доля НК в парах y составляет $\frac{p_{\text{НК}}}{p}$. Найденные таким обра-

зом составы паров y являются равновесными с соответствующими составами жидкости x . На рис. 4.3 представлена диаграмма зависимости состава пара от состава жидкости $y-x$ при температуре кипения, где по оси абсцисс отложена мольная доля НК в жидкой фазе, а по оси ординат мольная доля НК в паровой фазе.

4.1.2.3. Определение рабочей линии

Процесс ректификации – это процесс непрерывного действия, следо-

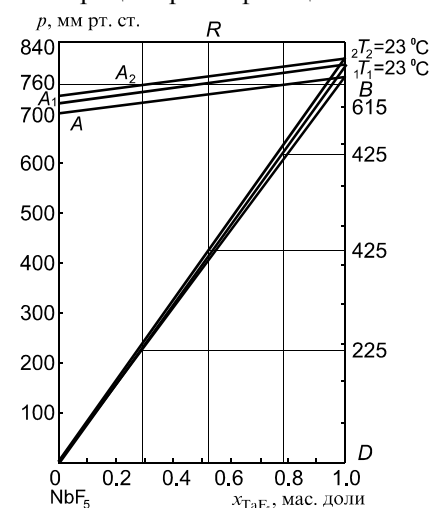


Рис. 4.2. p - x -диаграмма



Рис. 4.3. Диаграмма зависимости состава пара от состава жидкости при температуре кипения

вательно, колонна состоит из двух частей – исчерпывающей и укрепляющей. Смесь, подогретую до температуры кипения, подают между исчерпывающей и укрепляющей частями колонны. В исчерпывающей части происходит обогащение жидкости ВК-компонентом, а в укрепляющей части – укрепление пара НК-компонентом.

1. Определение минимального флегмового числа R_{\min}

Флегмовое число – отношение количества флегмы к количеству дистиллята, определяется из $x - y$ -диаграммы:

$$R_{\min} = \frac{x_p - y_f}{y_f - x_f}, \quad (4.7)$$

$$R_{\min} = \frac{0,9985 - 0,045}{0,045 - 0,037} = 179. \quad (4.7a)$$

По данным $x - y$ -диаграммы находим $R_{\min} = 179$. Из условия $R = (1,2 \div 2,5) \cdot R_{\min}$ принимаем коэффициент 1,7, отсюда $R = 323$.

2. Определение уравнения рабочей линии укрепляющей части колонны

$$y = \frac{R_x}{R+1} + \frac{x_p}{R+1}, \quad (4.8)$$

$$y = 0,9962 \cdot x + 0,0030723. \quad (4.8a)$$

3. Определение уравнения рабочей линии исчерпывающей части колонны

Обозначим:

$$f = F/P,$$

где F – количество исходной жидкой смеси; P – количество дистиллята.

Тогда будет справедливым уравнение:

$$y = \frac{(R+f) \cdot x}{R+1} - \frac{(f-1) \cdot x_w}{R+1}, \quad (4.9)$$

Подставив в уравнение (4.9) численные значения, получим

$$y = 1,069115 \cdot x - 0,000047. \quad (4.9a)$$

88

4.1.2.4. Расчет числа единиц переноса

Пример расчета числа единиц переноса приведен на рис. 4.4. На одной диаграмме построены равновесная и рабочая линии. Проводим из точки x_f вертикальную линию и находим точку пересечения ее с рабочей линией d_1 . Из точки d_1 проводим горизонтальную линию до пересечения

с линией равновесия в точке d_2 . Из точки d_2 проводим вертикальную линию до пересечения ее с рабочей линией в точке d_3 . Из точки d_3 проводим горизонтальную линию до пересечения ее с линией равновесия в точке d_4 . Описанные операции продолжаем до пересечения горизонтальной линии с линией равновесия вблизи точки $x = x_w$. Число единиц переноса будет равно числу точек d_i с четными индексами.

Расчет числа единиц переноса производим по программе, написанной на Паскале. Текст программы приведен в п. 4.1.2.7. Для укрепляющей части колонны получаем 115 единиц переноса, а для исчерпывающей – 90.

Для проверки полученного результата был проведен проверочный расчет укрепляющей части колонны при полученном значении единиц переноса, равном 115.

При расчете были использованы два основных положения:

- 1) условие равновесия на каждой ступени ректификационной колонны;
- 2) условие материального баланса входящего и выходящего вещества.

Применялись следующие обозначения:

x_i – мольная доля (м. д.) НК-компонента в жидкой фазе на единице переноса с номером i ;

y_i – м. д. НК в паровой фазе на ступени переноса с номером i ;

x_p – м. д. НК в выходящем продукте;

q_x – мольная скорость жидкости в колонне;

q_y – мольная скорость газа в колонне;

q_p – мольная скорость продукта, выходящего из колонны.

Условие материального баланса вещества в ректификационной колонне можно выразить уравнением

$$y_{i-1} \cdot q_y - x_i \cdot q_x - x_p \cdot q_p = 0. \quad (4.10)$$

Равновесные концентрации в паровой и жидкой фазах на каждой единице переноса связаны соотношением

$$\alpha = \frac{y_i \cdot (1 - x_i)}{(1 - y_i) \cdot x_i}, \quad (4.11)$$

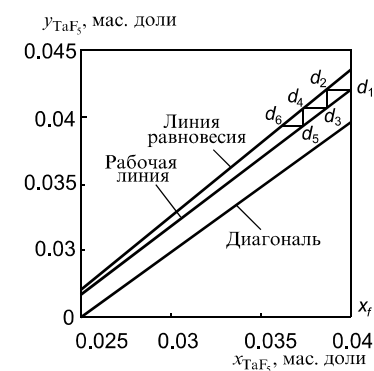


Рис. 4.4. Расчет числа ступеней

89

где α – относительная летучесть.

Подставив выражение для концентрации из выражения для относительной летучести в уравнение материального баланса получим рекуррентное соотношение:

$$x_i = q_y = \frac{\alpha \cdot x_{i-1}}{q_x \cdot (1 + (\alpha - 1) \cdot x_{i-1})} - \frac{x_p \cdot q_p}{q_x}, \quad (4.12)$$

$$\frac{q_c}{q_x} = \frac{R+1}{R} = 1,0031, \quad (4.13)$$

$$\frac{q_p}{q_x} = \frac{1}{R} = 0,031. \quad (4.14)$$

При температуре кипения смеси отношение упругостей паров α составляет 1,01.

Расчет проводим итерационно до тех пор, пока расчетная концентрация на последней ступени двух последовательных итераций не совпадет с заданной точностью.

Расчет выполняем по программе, текст которой приведен в п. 4.1.2.7.

В результате расчета при 115 единицах переноса получаем концентрацию $x_p = 0,9985$.

4.1.2.5. Расчет геометрических параметров колонны

Для расчета принимаем, что по фторидной технологии перерабатывается 6000 т лопаритовых концентратов в год, следовательно, годовая производительность по пентафторидам Ta и Nb составляет 693,84 т в год. Для расчета диаметра колонны необходимо перевести массовые значения производительностей в мольные. Производительность Q по TaF₅ составит $4,69 \cdot 10^{-6}$ кмоль/с, а производительность по NbF₅ – $1,1 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с.

90 1. Расчет высоты единицы переноса

Для расчета выбираем насадочную колонну. Для устойчивой работы рекомендуется, чтобы насадочная колонна работала в режиме подвисяния, т. е. скорость пара была чуть меньше критической. При критической скорости пар не дает жидкости стекать вниз за счет силы тяжести и поэтому процесс ректификации невозможен. Высоту единицы переноса

(ВЕП) для колонн, работающих в режиме подвисяния, определяем по формуле

$$H = 28,6 \cdot d_{\text{экр}} \cdot \text{Re}^{0,2} \cdot \text{Pr}^{0,65}, \quad (4.15)$$

где $d_{\text{экр}}$ – эквивалентный диаметр насадки, м; Re и Pr – критерии Рейнольдса и Прандтля для пара.

Для заполнения колонн используют спирально-призматические насадки, изготовленные из нержавеющей проволоки. Характеристики насадок представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Характеристики спирально-призматических насадок

Размер насадки (материал нерж. ст. 12X18H10T)	Диаметр проволоки, мм	Насыпная масса, кг/дм ³	Свободный объем, ε	Удельная поверхность, f, м ² /м ³
4×4 мм	0,3	1,075	0,86	1830
3×3 мм	0,2	1,07	0,86	2730
1,2×1,2 мм	0,2	2,34	0,7	5960

Из табл. 4.4 выбираем насадку 1,2×1,2 мм, у которой минимальный эквивалентный диаметр составляет

$$d_{\text{экр}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{f}. \quad (4.16)$$

Подставив в уравнение (4.16) численные значения, получим:

$$d_{\text{экр}} = \frac{4 \cdot 0,7}{5960} = 0,00046 \text{ м}, \quad (4.16a)$$

где ε – свободный объем; f – удельная поверхность.

По данным табл. 4.4 для выбранной насадки $\varepsilon = 0,7$, $f = 5960$ м²/м³, следовательно, $d_{\text{экр}} = 0,00046$ м. Критерий Рейнольдса определяем по уравнению

$$\text{Re} = 0,045 \cdot \text{Ar}^{0,57} \cdot (W_{\Gamma} / W_{\text{ж}})^{0,43}, \quad (4.17)$$

где Ar – критерий Архимеда; W_{Γ} и $W_{\text{ж}}$ – массовые скорости газа и жидкости, кг/с.

Значение критерия Рейнольдса, рассчитанное по уравнению (4.17), соответствует началу подвисяния:

$$\text{Ar} = g \cdot d_{\text{экр}}^3 \cdot \rho_{\Gamma} \cdot (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\Gamma}) / \mu_{\Gamma}^2, \quad (4.18)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²; ρ_r и $\rho_{ж}$ – плотности газа и жидкости, кг/м³; μ_r – вязкость газа, Пз.

$$Pr = \mu_r / \rho_r \cdot D_r, \quad (4.19)$$

где D_r – коэффициент диффузии пара в воздухе, м²/с.

Плотность пара находим из уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$p \cdot V_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}, \quad (4.20)$$

$$\rho_r = \frac{m_r}{V_r} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}, \quad (4.21)$$

$$\rho_r = \frac{10^5 \cdot 200 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot (230 + 273)}, \quad (4.21a)$$

где M – молярная масса, кг/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Таким образом, плотность пара составит 4,784 кг/м³.

В современной литературе приведены данные для плотности пентафторида ниобия в твердом состоянии. Сравнив соответствующие значения плотностей более хорошо изученных фторидов металлов, принимаем плотность жидкого пентафторида ниобия на 10% больше, чем его плотность в твердом состоянии. Тогда плотность жидкого пентафторида ниобия составит 2,77·10³ кг/м³. Данные по вязкости пентафторидов тантала и ниобия в литературе отсутствуют, поэтому принимаем для расчета данные для гексафторида урана, которые составляют для жидкости 0,91 сПз и для газа 200 мкПз. Данные по коэффициенту диффузии также отсутствуют, поэтому принимаем это значение, соответствующее аммиаку $D_r = 0,195 \cdot 10^{-4}$ м²/с. Массовую скорость газа в укрепляющей части колонны находим по уравнению

$$W_r = Q_{TaF_5} (R + 1) \cdot M. \quad (4.22)$$

Тогда $W_{r TaF_5} = 0,42$ кг/с. Массовая скорость жидкости в укрепляющей части колонны составит

$$W_{ж} = Q_{TaF_5} \cdot R \cdot M. \quad (4.23)$$

Подставив численные значения в уравнение (4.23), получим $W_{ж TaF_5} = 0,418$ кг/с.

Определим вышеописанные параметры для укрепляющей части колонны:

$$Ar = \frac{9,8 \cdot 0,00046^3 \cdot 4,78 \cdot (2,77 \cdot 10^3 - 4,78)}{200 \cdot 10^6} = 315,2,$$

$$Re = 0,045 \cdot (315,2)^{0,57} \cdot \left(\frac{0,42}{0,418}\right)^{0,43} = 1,197,$$

$$Pr = \frac{200 \cdot 10^{-6}}{4,78 \cdot 0,195 \cdot 10^{-4}} = 2,14,$$

$$h = 28,6 \cdot 0,00046 \cdot 1,197^{0,2} \cdot 2,14^{0,65} = 0,022 \text{ м.}$$

Отсюда, высоту укрепляющей части колонны вычислим из соотношения

$$H_1 = h \cdot n.$$

В результате получим

$$H_1 = 0,022 \cdot 115 = 2,53 \text{ м.}$$

Для исчерпывающей части колонны массовая скорость газа останется неизменной, тогда

$$W_{ж} = W_{жy} + Q_{ис} \cdot M = 0,44 \text{ кг/с,}$$

$$Re = 0,045 \cdot 315,2^{0,57} \cdot (0,42/0,44)^{0,43} = 1,171,$$

$$h = 28,6 \cdot 0,014 \cdot 1530,9^{0,2} \cdot 2,14^{0,65} = 0,022 \text{ м.}$$

Отсюда высота исчерпывающей части колонны составит

$$H_2 = h \cdot n = 0,022 \cdot 90 = 1,98 \text{ м,}$$

а общая высота колонны

$$H = H_1 + H_2 = 2,53 + 1,98 = 4,5 \text{ м.}$$

Радиус R исчерпывающей и укрепляющей частей колонны определяем по уравнению

$$R = \left(\frac{S}{\pi}\right)^{0,5}, \quad (4.24)$$

где S – площадь поперечного сечения колонны, м²,

$$S = \frac{V_r}{\omega}, \quad (4.25)$$

где V_r – расход газа, м³/с; ω – рабочая фиктивная скорость, м/с;

$$V_r = W_r \cdot \rho_r. \quad (4.26)$$

Принимаем рабочую фиктивную скорость газа $\omega = 0,85\omega'$, где ω' – скорость газа, соответствующая началу подвисания:

$$\omega' = Re \cdot f \cdot \mu_r / 4\rho_r. \quad (4.27)$$

Для укрепляющей части колонны:

$$\omega' = 1,197 \cdot 5960 \cdot 200 \cdot 10^{-6} / 4 \cdot 4,784 = 0,074 \text{ м/с},$$

$$\omega = 0,85 \cdot 0,074 = 0,063 \text{ м/с},$$

$$V_r = \frac{0,42}{4,784} = 0,087 \text{ м}^3/\text{с},$$

$$S = \frac{0,087}{0,063} = 1,385 \text{ м}^2.$$

Подставив эти значения в соответствующие уравнения, получим, что диаметр укрепляющей части колонны $d = 1320$ мм.

Для исчерпывающей части колонны:

$$\omega' = \frac{1,197 \cdot 5960 \cdot 200 \cdot 10^{-6}}{4 \cdot 4,784} = 0,073 \text{ м/с},$$

$$\omega = 0,85 \cdot 0,073 = 0,062 \text{ м/с},$$

$$S = \frac{0,087}{0,062} = 1,41 \text{ м}^2.$$

В результате получим, что диаметр исчерпывающей части колонны $d = 1340$ мм. В табл. 4.5 приведены данные для расчета геометрии колонны для насадок, характеристики которых представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.5

Геометрические размеры колонны для различных насадок

Размер насадки, мм	Высота колонны, м	Средний диаметр, м
4×4	30,75	0,71
3×3	16,6	0,86
1,2×1,2	5,5	1,34

Содержание основных веществ в продуктах TaF_5 и NbF_5 , выпускаемых Соликамским магниевым комбинатом, составляет 99,7% мас.

Задавая такую же величину для фторидов тантала и ниобия и проведя повторный расчет, получаем следующие результаты: число единиц пере-

носа для исчерпывающей части колонны – 21, а для укрепляющей части – 103. Данные по геометрии колонны приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Геометрические размеры колонны для различных насадок при содержании основного вещества 99,7%

Размер насадки, мм	Высота колонны, м	Средний диаметр, м
4×4	18,6	0,71
3×3	10,0	0,86
1,2×1,2	3,33	1,34

Для более точного расчета геометрии колонны необходимы данные по вязкости пара пентафторидов, коэффициенту диффузии пентафторидов в воздухе, данные по плотностям газа и пара.

4.1.2.6. Тепловой баланс колонны

Для расчета мольных теплоемкостей и теплот испарения смесей пентафторидов тантала и ниобия принимаем следующие значения мольных теплоемкостей и теплот испарения:

$$c_{\text{исп NbF}_5} = c_{\text{исп TaF}_5} = c_{\text{исп}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль},$$

$$c_{\text{NbF}_5} = c_{\text{TaF}_5} = c = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}.$$

Определим расход тепла на испарение флегмы:

$$Q_{\text{ф}} = p \cdot R \cdot c_{\text{исп}} = 4,69 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \cdot 323 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} = 82 \text{ кВт}. \quad (4.28)$$

Вычислим расход тепла на испарение дистиллята:

$$Q_{\text{д}} = p \cdot (c + c \cdot T_p - c \cdot T_f) = 4,69 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \cdot (1,5 \cdot 10^{-2} + 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot 4) = 250 \text{ Вт}. \quad 95$$

$$(4.29)$$

Расход тепла на нагревание остатка составит

$$Q_{\text{ост}} = W(c \cdot T_w - c \cdot T_f) = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3600 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5} = 142 \text{ Вт}. \quad (4.30)$$

Общий расход тепла в кубе определим из выражения

$$Q = Q_{\text{ф}} + Q_{\text{д}} + Q_{\text{ост}} = 83 \text{ кВт}. \quad (4.31)$$

Принимаем значение тепловых потерь в колонне 5%, следовательно, общий расход тепла в кубе 87 кВт.

Тепловую нагрузку дефлегматора определим по уравнению

$$Q_{\text{деф}} = p \cdot c \cdot (R + 1) = 4,69 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 324 = 82 \text{ кВт}. \quad (4.32)$$

В результате проделанной работы:

- проведен расчет числа единиц переноса в процессе ректификационного разделения пентафторидов тантала и ниобия с получением индивидуальных пентафторидов с различной степенью чистоты;
- выполнен оценочный расчет геометрических параметров ректификационной колонны со спирально–призматической насадкой;
- проделан оценочный расчет теплового баланса колонны;
- полученные данные по геометрическим размерам и необходимой тепловой нагрузке показывают техническую возможность ректификационного разделения пентафторидов тантала и ниобия с получением индивидуальных пентафторидов с различной степенью чистоты;
- использованный в работе метод расчета может послужить основой исходных данных для разработки нестандартного оборудования пилотных и промышленных ректификационных колонн;
- проведенная работа показала необходимость экспериментального или расчетного получения данных о физических свойствах газообразных и жидких пентафторидов тантала и ниобия, отсутствующих в литературе. Это позволит повысить надежность и качество расчетов.

4.1.2.7. Программа расчета ректификационной колонны

Программа расчета числа единиц переноса укрепляющей части колонны.

```

program pel;
const n=200; tr=200;
96 var x,t,h,k,a,b,tl,xp,yp:real;
nt,l,j,i :integer;
begin
  x:=0.0.397;
  xp:=(x-0.0030723)/0.99692;
  x:=xp;
  for l:=1 to tr do
    begin
      a:=500;
      b:=520;
      tl:=0;
      for i:=1 to n do
        begin t:=(a+b)/2;
          k:=760-exp((8.3716-2779.3/t)*ln(10))*(1-x);
          k:=k-exp((8.524-2834/t)*ln(10))*x;

```

```

          if k>=0 then a:=t;
          if k<0 then b:=t;
          if abs(t-t1)<1e-7 then i:=n;
          tl :=t;
        end;
      writeln('t('j :3,')=',t :8:3,'x=',x:10:6,'y=',yp:10:6);
      yp:=(exp((8.524-2834/t)*ln(10))*x)/760;
      x:=(yp-0.0070723)/0.99692;
      nt:=l;
      if(x-0.9985)>0 then h=tr;
    end;

```

```

    writeln('Количество единиц переноса:',nt:4);
  end.

```

Программа расчета числа единиц переноса для исчерпывающей части колонны.

```

program pel;
const n=200;f=200;
var x,t,k,a,h,b,tl,xp,yp:real;
      nt,l,j,i :integer;
begin
  x:=6.81e-4;
  for i:= 1 to f do
    begin
      a:=503;
      b:=515;
      tl:=0;
      for i:=1 to n do
        begin
          t:=(a+b)/2;
          k:=760-exp((8.3716-2779.3/t)*ln(10))*(1-x);
          k:=k-exp((8.524-2834/t)*ln(10))*x;
          if k>=0 then a:=t;
          if k<0 then b:=t;
          if abs(t-t1)<1e-7 then i:=n;
          tl:=t;
        end;
      writeln('t('j:3,')=',t :8:3,'x=',x:10:6,'y=',yp:10:6);
      yp:=(exp((8.524-2834/(t+273))*ln(10))*x)/760;
      x:=(yp+0.000047)/1.069115;

```

```

        nt:=1;
        if (x-0.0397)>0 then l:=f;
        end;
        writeln('Количество единиц переноса',nt:4);
    end.

```

Программа для проверочного расчета концентрации в исчерпывающей части колонны.

```

program p;
const n=75;m=100;
var qx,qy,q0,qn,qk :real;
    x,xi,T,al,xk,xn :real;
    i,j,k,jl :integer;
begin
    al:=1.135;
    x:=0.04;
    qy:=1;
    xn:=0;
    q0:=0;
    for j:=1 to m do
        begin
            x:=0.04;
            qn:=qy/324;
            if j=1 then qn:=0;
                for i:=1 to n do
                    begin
                        qx:=qy-qn;
                        xi:=qy*x*al;
                        xi:=xi/(1+x*(al-1));
                        xi :=(xi-xn*qn)/qx;
                        x:=xi;
                        If x>0.9999 then x:=0.9999;
                        if x<1e-4 then x:=1e-4;
                        {readln;}
                        wrteln('x(',i:4,')=',x:10:4);
                    end;
                xn:=x/3+xn*2/3;
                jl:=j;
                if abs(xn-x)<1e-6 then j:=m;
                if j=1 then xn:=x;

```

```

        writeln;
        writeln ('xn(',jl:3,')=',xn:10:4);
        { readln; }
    end;
end.

```

4.1.3. Разделение пентафторидов ниобия и тантала методом центрифугирования

Метод центрифугирования основан на различии плотностей и молекулярных масс разделяемых компонентов. Некоторые физико-химические свойства пентафторидов ниобия и тантала приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Некоторые свойства пентафторидов ниобия и тантала

Вещество	Свойство			
	$d, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Молекулярная масса
NbF ₅	3,3	79,5	234,5	187,90
TaF ₅	4,98	96	229,2	275,94

Из табл. 4.7 видно, что разности плотностей и молекулярных масс указанных фторидов составляют 1,68 г/см³ и 88,04 а. е. м. соответственно. Поэтому практический интерес представляет их разделение в жидкой или газовой фазах. В указанном температурном диапазоне давления паров пентафторидов ниобия и тантала достаточно для их разделения методом центрифугирования в газообразной среде. Для этого могут быть использованы газовые центрифуги, применяемые для разделения изотопов урана и изотопов других элементов. В температурном интервале

98–110°С и атмосферном давлении пентафториды ниобия и тантала можно разделить на каскаде жидкостных центрифуг. При этих температурах пентафториды ниобия и тантала находятся в жидкой фазе, а их парциальное давление паров незначительно. При температуре кипения давления паров пентафторидов ниобия и тантала достаточны для их разделения по разности молекулярных масс методом центрифугирования в газовой среде. Для этого можно использовать специальные газовые центрифуги, аналогичные применяемым для разделения изотопов урана и других летучих фторидов.

Такие методы могут найти применение в промышленной практике после проведения исследований и испытаний газовых центрифуг или жидкостных сепараторов на пентафторидах ниобия и тантала.

4.2. Получение титана и его соединений из тетрафторида титана

4.2.1 Термодинамический анализ процессов переработки тетрафторида титана

При фторировании ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов происходит образование тетрафторида титана. Это твердое белое вещество, имеющее плотность 2,798 г/см³ при 20,5 °С и температуру возгонки 284 °С. Плотность пара TiF₄ при 444 °С соответствует мономерной молекуле. При красном калении TiF₄ восстанавливается до металлического титана действием щелочных или щелочно-земельных металлов, бора, алюминия и железа. Медь и кремний восстанавливают его только до TiF₃.

Тetraфторид титана самостоятельного значения в промышленности не имеет, за исключением применения его в качестве катализатора в процессах изомеризации олефинов.

В литературе подробно освещены физико-химические основы процессов восстановления различных фторидов (вольфрама, молибдена, ниобия, тантала, рения, иридия) водородом, реакции получения карбида вольфрама и нитрида ниобия, процессы пиролиза различных неорганических фторидов и восстановления этих металлов из фторидов. Сведений о получении соединений титана из TiF₄ в литературе недостаточно.

Для выбора технологии переработки TiF₄, выяснения возможности самопроизвольного протекания реакций без затраты работы извне, предела самопроиз-

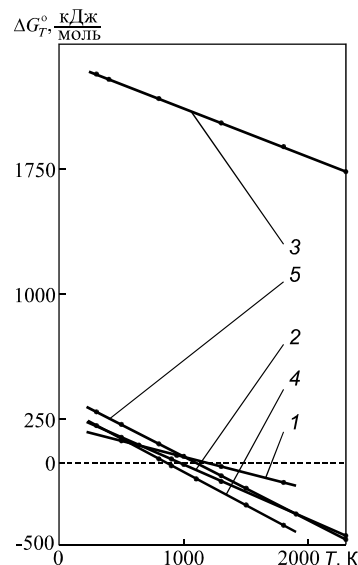
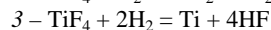
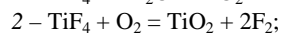
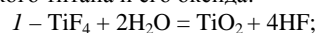


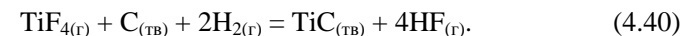
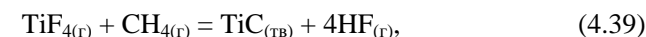
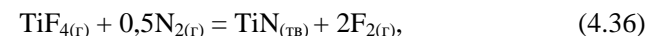
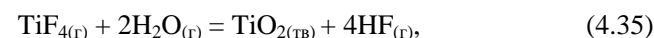
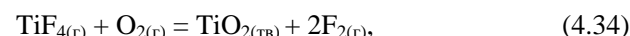
Рис. 4.5. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций получения металлического титана и его оксида:



вольного их протекания (положения равновесия) и необходимости изменения внешних условий (например, температуры или давления) с целью осуществления процесса в нужном направлении и в требуемой степени проведем термодинамический анализ протекания некоторых процессов.

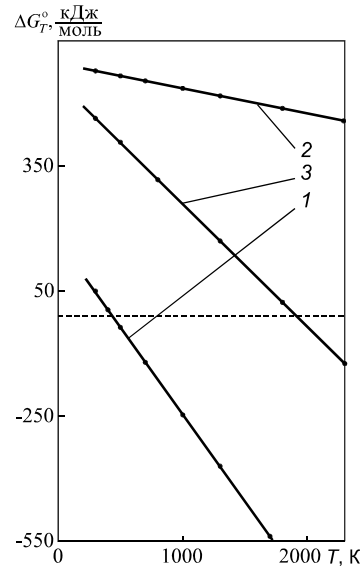
В основу определения термодинамических параметров возможных реакций при переработке тетрафторида титана приняты метод расчета с использованием уравнения изобары и метод высокотемпературных составляющих энтальпии ($H_T^0 - H_{298}^0$) и энтропии ($S_T^0 - S_{298}^0$).

В процессе переработки тетрафторида титана рассмотрим возможность протекания следующих реакций:



Зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) от температуры реакций (4.33) – (4.40), а также процессов пиролиза метана и разложения аммиака при переработке TiF₄ приведены на рис. 4.5 и 4.6, а зависимости логарифма констант равновесия (K_p) от температуры – 101 на рис. 4.7 – 4.9.

Термодинамический анализ процесса восстановления тетрафторида титана водородом показывает, что этот процесс термодинамически возможен при температуре более 2000 К. Процесс окисления тетрафторида титана кислородом термодинамически невозможен. Получение диоксида титана из TiF₄ можно осуществить пиролизом по реакции (4.35) при температуре более 430 К. Нитрид и карбид титана могут быть получены по реакциям (4.38) – (4.40) при температурах не ниже 1200 и 900 К соответственно.

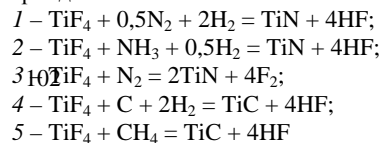


Получение нитрида и карбида титана взаимодействием с аммиаком и метаном по реакциям (4.37) и (4.39) невозможно из-за протекания процесса разложения NH_3 и пиролиза CH_4 при значениях температур 450 и 830 К соответственно. Поэтому образование нитрида и карбида титана при использовании в качестве реагентов аммиака и метана происходит за счет взаимодействия TiF_4 с продуктами распада NH_3 (азотом и водородом) и CH_4 (углеродом и водородом).

Наибольшими технико-экономическими преимуществами обладает способ переработки безводного тетрафторида титана электролизом с получением металлического порошка титана и его последующим сжиганием в токе кислорода, азота или метана.

В настоящее время проводится множество исследований, но до сих пор еще не разработан электролитический способ получения титана из его тетрахлорида, который мог бы конкурировать с металлотермическими процессами, применяемыми в промышленной практике. Легче оказалось решить задачу электролитического рафинирования титана (например, низкокачественной губки, отходов плавки титана, стружки, обрезков титана и др.).

Рис. 4.6. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций получения нитрида и карбида титана:



При электролитическом рафинировании анодом служит загрязненный примесями титан, погруженный в расплавленный электролит при 800–850°C. В процессе электролиза титан анодно растворяется и переходит в расплав, а затем осаждается на стальном катоде. В качестве элект-

тролита применяются расплав хлоридов щелочных металлов (NaCl или

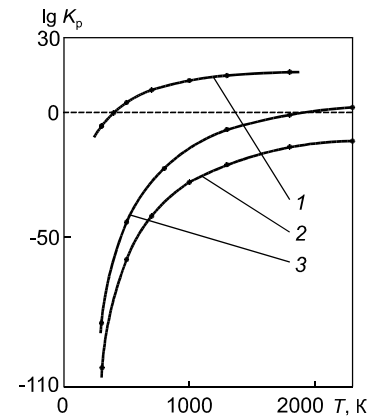


Рис. 4.7. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций получения металлического титана и его оксида:

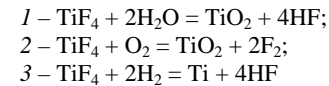


Рис. 4.9. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакции синтеза нитрида титана с помощью молекулярного азота:

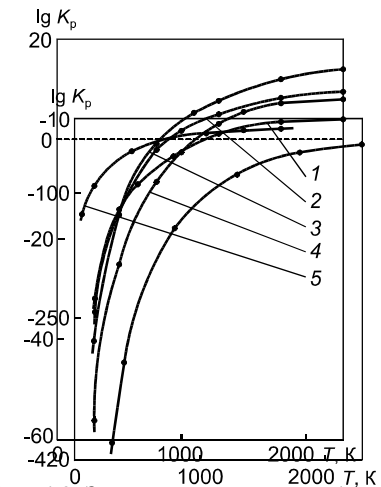
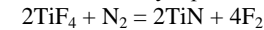
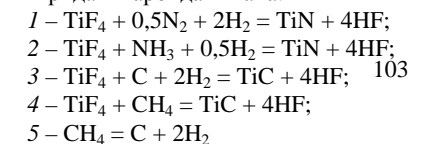


Рис. 4.8. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций получения нитрида и карбида титана:



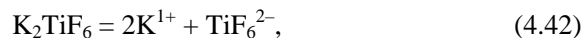
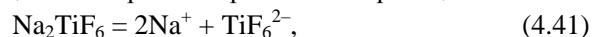
смеси NaCl с KCl).

4.2.2. Обоснование электролитического способа переработки безводного тетрафторида титана

При осуществлении фторидной технологии переработки ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов одним из важнейших показателей является удельный расход элементного фтора. В этой связи представляют интерес технологические процессы переработки фторидов титана, ниобия, тантала и редкоземельных элементов, в результате которых выделяется элементный фтор. Он может использоваться в рецикле при фторировании исходного сырья. К таким процессам относится электролитический способ переработки гексафторотитанатов щелочных элементов.

Гексафторотитанаты натрия и калия обладают хорошей электропроводностью, стойки на воздухе, имеют низкую упругость пара. Проводить электролиз расплавов индивидуальных гексафторотитанатов натрия или калия нецелесообразно. В процессе электролиза они восстанавливаются до соединений трехвалентного титана Na_2TiF_5 или K_2TiF_5 , после чего наступает поляризация электродов, с которой связаны очень низкие выходы по току. Поэтому проводят электролиз Na_2TiF_6 или K_2TiF_6 , растворенных в расплавах солей. Из электролитов-растворителей лучшим и наиболее изученным является хлорид натрия. Концентрация гексафторотитаната натрия или калия не должна быть высокой, хотя его растворимость в хлориде натрия велика. Обычно максимальная концентрация гексафторотитанатов в расплаве не превышает 15–17% мас.

Оптимальным для процесса электролиза является температурный интервал 750–800 °С. Процесс электролиза протекает по реакциям



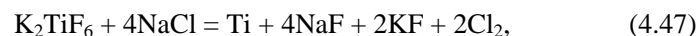
На катоде:



На аноде:



Суммарные реакции:

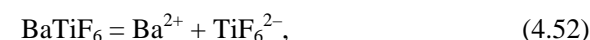
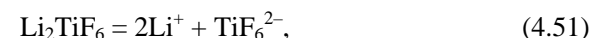
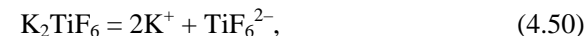


Фактически, при указанных условиях из хлоридно-фторидных расплавов осуществляют электролитическое выделение на катоде металлического порошка титана, а на аноде – элементного хлора.

Процесс электролиза трудно сделать непрерывным, т. к. в электролизере постепенно накапливаются фториды щелочных металлов, повышающие температуру плавления электролита. Возникает необходимость выведения этих фторидов из электролизера.

Кроме того, во фторидной технологии переработки природного сырья выделяющийся на аноде элементный хлор не может быть использован в рецикле, поэтому возникает сложная задача обезвреживания хлора из анодного газа. В научной литературе предложен электролитический способ получения высокочистого титана (более 99,99% мас.), других редких металлов и элементного фтора с использованием в качестве расходного материала растворенных в расплаве низкотемпературной эвтектики фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов – лития, калия и бария.

При электролизе указанной электрохимической системы протекают следующие процессы:



На катоде:



На аноде:

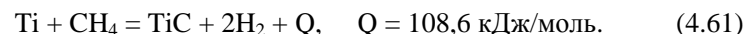
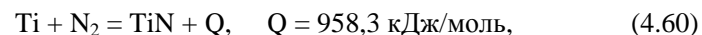
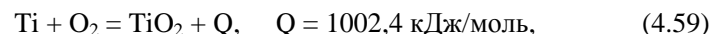


Газообразный TiF_4 вводят под слой расплава электролита, в котором поддерживают его концентрацию 1–5% мас.

Электролиз можно проводить в герметичном электролизере с графитовыми анодами и катодами из нержавеющей стали с периодическим удалением порошка титана путем поворота катодов между срезающими осадок ножами. Такую конструкцию электролизера электрической мощностью 10–20 кА используют в производстве циркония из фтороцирконата калия (K_2ZrF_6) в промышленном масштабе на Глазовском механическом заводе. Отмывку порошка титана от фторидных солей электролита осуществляют горячей водой или водными растворами неорганических кислот ввиду высокой растворимости этих солей. Сушку порошка титана проводят в инертной среде.

При 500–550 °С выделяющийся на аноде элементный фтор практически не взаимодействует с графитовым анодом, собирается под крышкой электролизера и направляется в процесс фторирования исходного сырья.

Высококачественный порошок металлического титана с содержанием не менее 99,99% мас. может использоваться в качестве исходного сырья для сжигания в атмосфере кислорода, азота (аммиака) или в природном метане с получением товарных высококачественных оксидов, нитридов и карбидов титана по реакциям



106 4.2.3. Обоснование необходимости разработки анодных графитовых материалов и анодных комплектов, интерколированных фторидами металлов

Известно, что для получения элементных фтора и хлора в промышленной практике используют электролитический способ разложения фторидных или хлоридных расплавов щелочных и щелочно-земельных металлов. Весь алюминий, магний, кальций, натрий, калий, частично цирконий, ниобий, тантал и кремний также получают в промышленном масштабе электролитическим способом из расплавов солей. Однако при высокой отработанности указанных электролитических процессов все они обладают общим недостатком – низким качеством и малым ресурсом работы одного из основных узлов электролизеров анодных комплектов.

Используемые графитовые или угольные материалы анодов имеют относительно низкую электропроводность, низкую прочность и высокую реакционную способность с выделяющимися на аноде газами (фтором, хлором, кислородом), относительно низкую плотность тока, позволяющую работать без анодного эффекта, плохой электрический контакт токоподвода к графитовым или угольным анодам.

Указанные недостатки анодных комплектов приводят к снижению удельной производительности электролизеров и ресурсных сроков их работоспособности, повышению межполюсного расстояния и общего напряжения на электролизере, понижению выхода по току и энергии, а следовательно, к увеличению удельных затрат на электроэнергию и материалы. Так, например, при производстве элементного фтора не удается использовать плотность анодного тока более 0,2 А/см², ресурс работы фторного электролизера определяется относительно низким ресурсом работы анодных комплектов.

При производстве из глинозема 1 т алюминия-сырца расходуется 0,52–0,55 т анодной массы, при этом в анодный газ вместо кислорода выделяются значительные количества оксидов углерода. Фактическое содержание оксида углерода (СО) в анодном газе при нормальной работе для электролизеров с обожженными анодами составляет 10–35% об., для электролизеров с самообжигающимся анодом и верхним токоподводом 45–60% об. и для электролизеров с самообжигающимся анодом и боковым токоподводом – 20–50% об. Все это приводит к усложнению экологической обстановки вокруг заводов по производству алюминия.

В научной литературе описан анодный материал и конструкции анодных комплектов для электролизера, работающего на расплавах фторидных и хлоридных солей, свободных от указанных выше недостатков. 107

В качестве основы материала для анодных комплектов в расплавах солей галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов можно использовать интерколированные соединения графита и фторированного углерода. Интерколированные соединения графита образуются при внедрении атомов, ионов или молекул различных веществ между углеродными слоями кристаллической решетки графита. При этом используют вещества, способные легко отдавать электроны (например, щелочные и переходные металлы) или принимать их (например, галогены или галогениды металлов). Весьма многочисленны соединения графита с галогенидами (например, с MoF_6 , $MoCl_5$, UCl_4 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$, BrF_3 , JCl и др.). Их часто называют "молекулярными комплексами", т. к. они обра-

зуются при внедрении галогенидов металлов в кристаллическую решетку графита в виде молекул.

Из соединений графита с галогенидами металлов наиболее изучено соединение с FeCl_3 , в которых содержание хлорида может достигать 56%, при этом возможные для заполнения слои заняты только на 92%. Практическое значение для электролиза фторидных расплавов солей могут найти интерколированные соединения графита или фторированного углерода (CF_x) галогенидами металлов TiF_4 , NbF_5 , TaF_5 , MoF_6 и др. Анодные комплекты из таких материалов теряют реакционную способность с газами, выделяющимися при электролизе на аноде, т. к. они практически полностью предварительно профторированы при интерколации.

Особенностью интерколированных соединений графита с галогенами и некоторыми галогенидами металлов является способность удерживать часть внедрившихся молекул даже при высоких температурах. Такие соединения называются "остаточными", они устойчивы даже при нагревании в нейтральных средах и в вакууме до 1200–1500 °С. Предполагается, что внедрившиеся молекулы закрепляются на дефектах кристаллической решетки графита. Интенсивно изучается синтез слоистых соединений графита с галогенидами металлов под давлением. В этом случае следует ожидать получения новых соединений, которые могут быть основой для создания новых неорганических материалов.

Для электролиза расплавов солей наиболее интенсивным свойством интерколированных соединений графита или фторированного углерода является их высокая электрическая проводимость, приближающаяся к 10^8 проводимости меди и серебра, а в ряде случаев даже превышающая ее в 2–5 раз. Применение интерколированных фторидами металлов графита или фторированного углерода, сформованных и спрессованных с медной токоподводящей сеткой, позволит резко улучшить все технико-экономические показатели процесса электролиза расплавов солей щелочных и щелочно-земельных элементов.

К настоящему времени разработана технология интерколации графита металлами, предложена технология интерколации графита и фторированного углерода фторидами металлов (TiF_4 , NbF_5 , TaF_5 , MoF_6), подобраны пластификаторы для формования и прессования анодных комплектов.

Авторами настоящей монографии проводится разработка инертных (неуглеродных) анодов, стойких во фторидных средах. Эти работы более подробно описаны в гл. 7.

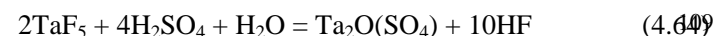
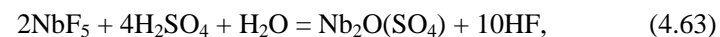
4.2.4. Сернокислотный метод переработки тетрафторида титана

В настоящее время основным промышленным способом получения пигментного диоксида титана является сернокислотное разложение ильменитовых и рутиловых концентратов.

Главный недостаток этого способа – образование и сброс в окружающую среду огромных количеств технологических отходов. **Преимущество** указанной **технологии** состоит в том, что она **хорошо отработана** и **широко применяется в промышленном масштабе**. Поэтому представляет интерес осуществление сернокислотного способа переработки TiF_4 , получаемого при фторировании титансодержащего сырья.

Принципиальная технологическая схема переработки TiF_4 этим способом приведена на рис. 4.10.

В процесс сернокислотной переработки поступает фторид титана, который в качестве примесей содержит незначительные количества фторидов ниобия и тантала. К указанному продукту добавляют 98%-ю серную кислоту в стехиометрическом избытке 10% и воду (200 частей мас. TiF_4 , 177 частей 98% H_2SO_4 и 29 частей воды):



Полученный материал нагревают до 200 °С, при этом отгоняют и конденсируют не менее 99,5% безводного фтороводорода.

Материальный баланс процессов сульфатизации TiF_4 и растворения TiOSO_4 представлен в табл. 4.8 и 4.9 соответственно.

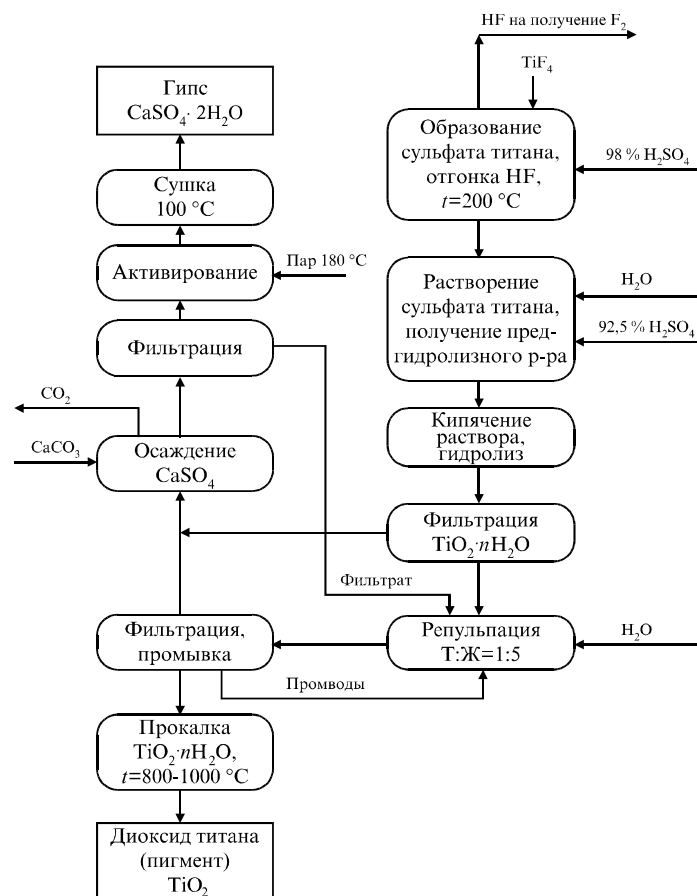


Рис. 4.10. Принципиальная технологическая схема переработки TiF_4 сернокислотным методом

Образовавшийся кек сульфата титана растворяют в серной кислоте ($\approx 580 \text{ г/дм}^3$) для образования раствора с концентрацией $\approx 260 \text{ г/дм}^3$ по TiO_2 и $\approx 460 \text{ г/дм}^3$ по серной кислоте.

Таблица 4.8

Материальный баланс процесса сульфатизации TiF_4

Приход			Расход		
Компонент	кг	м^3	Компонент	кг	м^3
TiF_4	615,16		Твердая фаза		
NbF_5	0,42		TiOSO_4 (TiO_2)	793,75 395,38	
TaF_5	0,2		$\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$	0,65	
			$\text{Ta}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$	0,28	
			Жидкая фаза		
			HF	1,98	
H_2SO_4	535,39	0,296	H_2SO_4	48,65	
H_2O	9,45		H_2O	0,81	
H_2O	80,69		Газовая фаза		
			HF	395,19	
1241,31 кг			1241,31 кг		

В полученный предгидролизный раствор вносят 2% мас. TiO_2 (по отношению к количеству исходного TiO_2) и раствор кипятят в течение 3,5 ч. Полученный осадок $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фильтруют. Влажность осадка 30%,

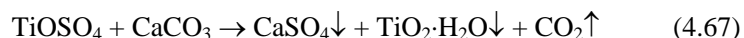
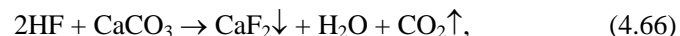
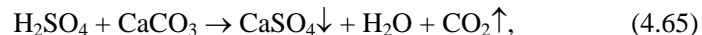
Таблица 4.9

Материальный баланс процесса растворения TiOSO_4

Приход			Расход		
Компонент	кг	м^3	Компонент	кг	м^3
Твердая фаза			Раствор		
TiOSO_4	793,75		TiOSO_4	793,75	
(TiO_2)	395,38		(TiO_2)	395,38	
$\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$	0,65		$\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$	0,65	
$\text{Ta}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$	0,28		$\text{Ta}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$	0,28	
HF	1,98		HF	1,98	
H_2SO_4	48,65		H_2SO_4	699,66	
H_2O	0,81	0,4	H_2O	981,28	
Жидкая фаза					
H_2SO_4	651,01				
H_2O	980,47	1,12			
2477,6 кг			2477,6 кг		

выход $TiO_2 \cdot H_2O$ составляет не менее 99%. Примеси гидроксидов ниобия и тантала отфильтровывают вместе с гидроксидом титана.

Фильтраты после операции гидролиза и репульпации объединяют и подают на операцию осаждения сульфата кальция. С целью получения товарного гипса медицинского качества для осаждения используют сухой карбонат кальция. В процессе осаждения протекают реакции:



Образовавшийся осадок фильтруют. Влажность осадка не превышает 30%.

Материальный баланс процесса образования гипса представлен в табл. 4.10, а процесса образования H_2TiO_3 – в табл. 4.11.

Таблица 4.10

Материальный баланс процесса образования гипса

Приход			Расход		
Компонент	кг	м ³	Компонент	кг	м ³
Объединенный фильтрат			Осадок		
TiOSO ₄	10,83		CaSO ₄	1637,85	
Nb ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,01		CaF ₂	3,85	
HF	1,97		TiO ₂ ·H ₂ O	6,63	
H ₂ SO ₄	1172,71		H ₂ O	706,43	
H ₂ O	4102,02			2354,76	
	5287,54	4,46			
Твердая фаза			Фильтрат		
CaCO ₃	1209,54		Nb ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,01	
			H ₂ O	3610,65	
				3610,66	3,6
			Газовая фаза		
			CO ₂	531,66	270,0
	6497,08 кг			6497,08 кг	

Фильтрат направляют на операцию репульпации гидроксида титана, а осадок снимают с фильтра и направляют на операцию активации водяным паром при температуре 180 °С, после чего сушат при температуре 100 °С.

Осадок отмывают методом репульпации. На репульпацию подают отношение Т : Ж = 1 : 5 с учетом на влажность осадка.

Таблица 4.11

Материальный баланс процесса образования метатитановой кислоты

Приход			Расход		
Компонент	кг	м ³	Компонент	кг	м ³
Раствор			Осадок		
TiOSO ₄	793,75		TiO ₂ ·H ₂ O	489,18	
(TiO ₂)	395,38		Nb ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,43	
Nb ₂ O(SO ₄) ₄	0,65		Ta ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,21	
Ta ₂ O(SO ₄) ₄	0,28		HF	0,21	
HF	1,98		H ₂ SO ₄	123,98	
H ₂ SO ₄	699,66		H ₂ O	84,58	
H ₂ O	981,28	1,52	TiOSO ₄	1,14	0,46
Зародыши			Фильтрат		
TiO ₂ ·H ₂ O	9,68		TiOSO ₄	9,75	
			Nb ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,01	
			HF	1,77	
			H ₂ SO ₄	1055,74	
			H ₂ O	720,28	1,06
	2487,28 кг			2487,28 кг	

Количества целевого продукта и отходов производства приведены в табл. 4.12.

Вторую и третью промывки гидроксида титана проводят непосредственно на фильтре конденсатом греющего пара с расходом 0,4 м³/т. Растворы после отмывки объединяют и используют для репульпации гидроксида титана на первой отмывке. Отжатый на фильтре осадок гидроксида титана поступает на прокалку.

Прокалку гидроксида титана проводят при температуре 800–1000 °С в ретортах вращающихся электропечей. Время прокалки 5–6 часов. Ок-

сид титана из прокаточной печи проходит через шнек-холодильник и выгружается в контейнеры.

Таблица 4.12

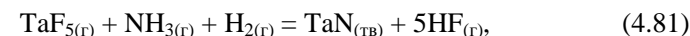
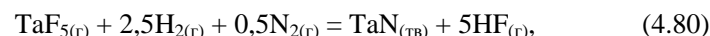
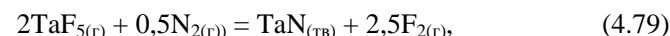
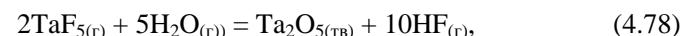
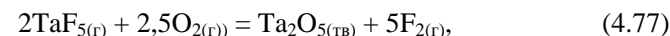
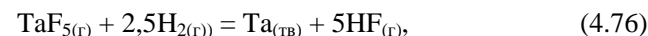
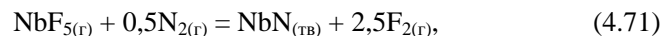
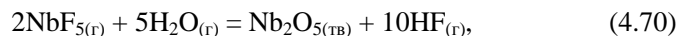
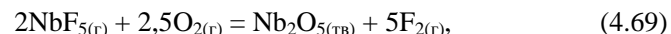
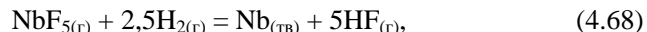
Материальный баланс процесса отмывки осадка

Приход			Расход		
Компонент	кг	м ³	Компонент	кг	м ³
Осадок			Осадок		
TiO ₂ ·H ₂ O	489,18		TiO ₂ ·H ₂ O	489,18	
Nb ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,43		Nb ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,43	
Ta ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,21		Ta ₂ O ₅ ·7H ₂ O	0,21	
HF	0,21		HF	0,01	
H ₂ SO ₄	123,98		H ₂ SO ₄	7,01	
H ₂ O	84,58		H ₂ O	202,84	0,46
TiOSO ₄	1,14	1,52	TiOSO ₄	0,06	
H ₂ O	3500		Фильтрат		
			TiOSO ₄	1,08	
			HF	0,20	
			H ₂ SO ₄	116,97	
			H ₂ O	3381,74	0,34
4199,73 кг			4199,73 кг		

4.3. Получение ниобия, тантала и их соединений из фторидов

4.3.1. Термодинамический анализ процессов переработки фторидов ниобия и тантала

В процессах переработки летучих фторидов ниобия и тантала рассмотрим возможность протекания следующих химических реакций:

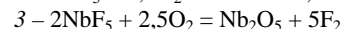
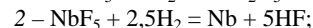
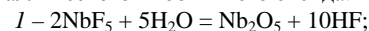


Значения энергии Гиббса (ΔG_T^0) и K_p в температурном диапазоне 298–2000 К для реакций (4.68) – (4.83) рассчитывали методом с использованием уравнения изобары и методом высокотемпературных составляющих энтальпии ($H_T^0 - H_{298}^0$) и энтропии ($S_T^0 - S_{298}^0$).

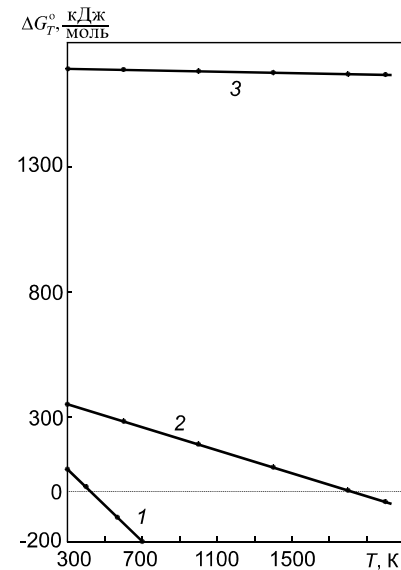
Эти методы подробно описаны в гл. 2.

Зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) от температуры реакций (4.68) – (4.83) приведены на рис. 4.11 – 4.15 соответственно, а зависимости логарифмов констант равновесия (K_p) от температуры этих реакций – на рис. 4.16 – 4.20.

Рис. 4.11. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций получения металлического ниобия и его оксида:



Термодинамический анализ реакций (4.68) и (4.76) показывает, что процессы взаимодействия газообразных пентафторидов ниобия и тантала с



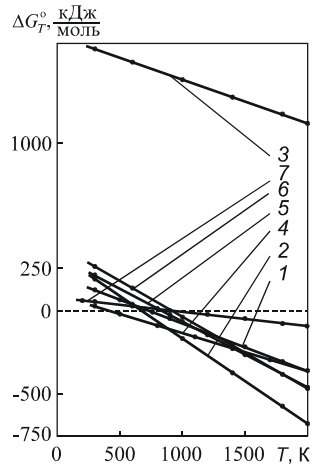
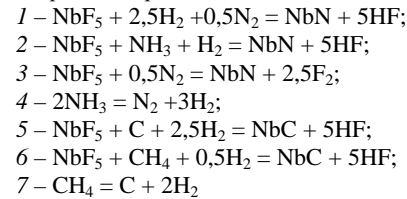


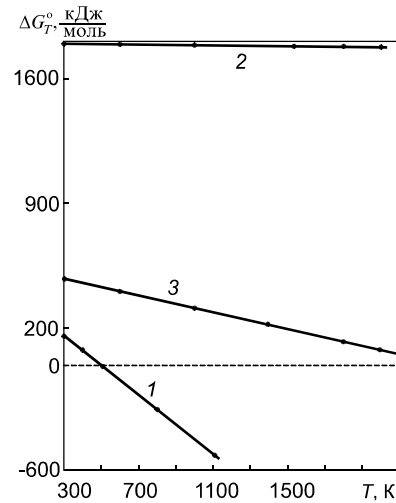
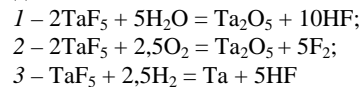
Рис. 4.12. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций получения нитрида и карбида ниобия:



водородом сопровождаются значительным поглощением тепла (376 кДж/моль для пентафторида ниобия и 418 кДж/моль для пентафторида тантала) и становятся возможными при температурах 450 и 650 °С соответственно.

Практически приемлемые степени превращения NbF_5 и TaF_5 в металлы наблюдаются при температурах выше 1350 °С и значительном

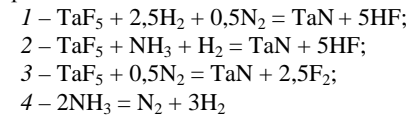
Рис. 4.13. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций получения металлического тантала и его оксида:



избытке водорода по сравнению со стехиометрически требуемым количеством.

Скорость осаждения тантала V_{Ta} (мм/ч) в результате взаимодействия ад-

Рис. 4.14. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций получения нитрида тантала:



сорбированных молекул пентафторида тантала и водорода при атмосферном давлении выражается уравнением

$$V_{\text{Ta}} = \frac{10^{12} \cdot N_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{TaF}_5} \cdot e^{-75300/RT}}{(8,5 \cdot N_{\text{H}_2} + 14,0 \cdot N_{\text{TaF}_5} \cdot e^{-16700/RT})^2 \cdot T^2}, \quad (4.84)$$

где T – температура, К; N – мольная доля H_2 и TaF_5 в газовой смеси; R – 8,314 Дж/моль·К.

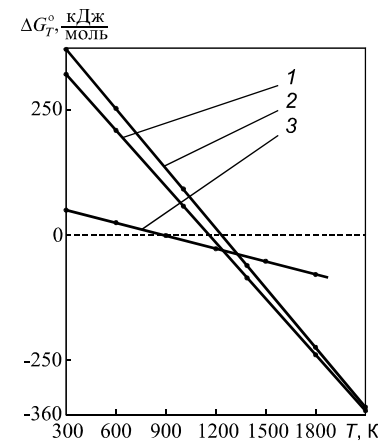
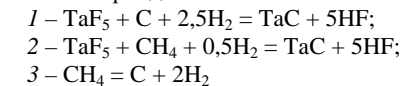


Рис. 4.15. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций получения и карбида тантала:



Процессы окисления пентафторидов ниобия и тантала кислородом (реакции (4.69) и (4.77)) термодинамически невозможны.

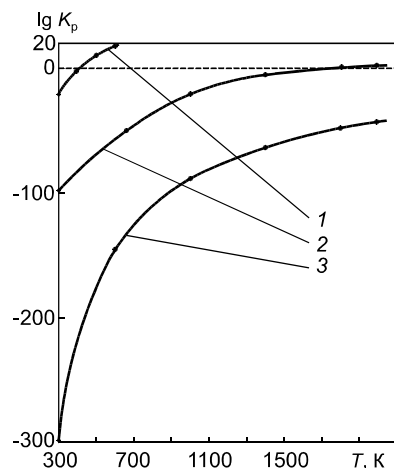


Рис. 4.16. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций получения металлического ниобия и его оксида:
 1 – $2\text{NbF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{HF}$;
 2 – $\text{NbF}_5 + 2,5\text{H}_2 = \text{Nb} + 5\text{HF}$;
 3 – $2\text{NbF}_5 + 2,5\text{O}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{F}_2$

Оксиды ниобия и тантала из их пентафторидов могут быть получены пиролизом.

Процесс пиролиза фторидов ниобия и тантала изучен при различных температурах для простых фторидов (NbF_5 и TaF_5) и для ком-

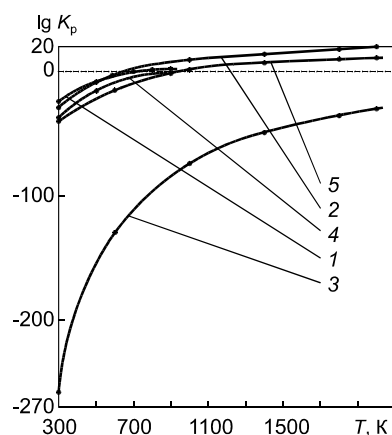


Рис. 4.17. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций получения нитрида и карбида ниобия:
 1 – $\text{NbF}_5 + 2,5\text{H}_2 + 0,5\text{N}_2 = \text{NbN} + 5\text{HF}$;
 2 – $\text{NbF}_5 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 = \text{NbN} + 5\text{HF}$;
 3 – $\text{NbF}_5 + 0,5\text{N}_2 = \text{NbN} + 2,5\text{F}_2$;
 4 – $\text{NbF}_5 + \text{C} + 2,5\text{H}_2 = \text{NbC} + 5\text{HF}$;
 5 – $\text{NbF}_5 + \text{CH}_4 + 0,5\text{H}_2 = \text{NbC} + 5\text{HF}$

плексных соединений – гептафторониобата калия (K_2NbF_7), диоксифторида ниобия (NbO_2F), фтороксиниобата (K_2NbOF_5) и гептафторотантала-

та калия (K_2TaF_7). Процессы окисления пентафторидов ниобия и тантала кислородом, описываемые реакции (4.69) и (4.77), термодинамически невозможны.

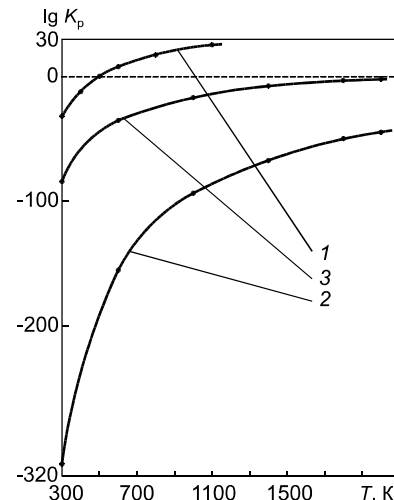


Рис. 4.18. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций получения металлического тантала и его оксида:
 1 – $2\text{TaF}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{HF}$;
 2 – $2\text{TaF}_5 + 2,5\text{O}_2 = \text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{F}_2$;
 3 – $\text{TaF}_5 + 2,5\text{H}_2 = \text{Ta} + 5\text{HF}$

Оксиды ниобия и тантала из их пентафторидов могут быть получены пиролизом.

Рис. 4.20. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций получения карбида тантала:
 1 – $\text{TaF}_5 + \text{C} + 2,5\text{H}_2 = \text{TaC} + 5\text{HF}$;
 2 – $\text{TaF}_5 + \text{CH}_4 + 0,5\text{H}_2 = \text{TaC} + 5\text{HF}$;
 3 – $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$

Совершенно недостаточно термодинамических данных для осуществления процессов получения нитридов и карбидов ниобия и тантала из их высших фто-

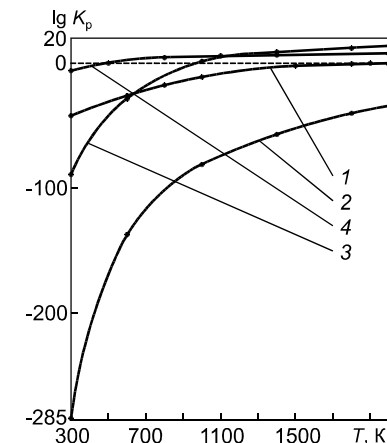
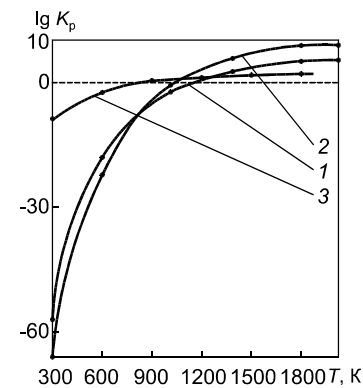


Рис. 4.19. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций получения нитрида тантала:
 1 – $\text{TaF}_5 + 2,5\text{H}_2 + 0,5\text{N}_2 = \text{TaN} + 5\text{HF}$;
 2 – $\text{TaF}_5 + 0,5\text{N}_2 = \text{TaN} + 2,5\text{F}_2$;
 3 – $\text{TaF}_5 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 = \text{TaN} + 5\text{HF}$;
 4 – $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$



ридов. Поэтому представляет интерес проведение термодинамического анализа процессов (4.71) – (4.75) и (4.79) – (4.83). В реакциях (4.73), (4.75) и (4.81), (4.83) в качестве азот- и углеродсодержащих соединений могут использоваться безводные аммиак и углеводороды.

4.3.2. Производство ниобия, тантала и их соединений из пентафторидов

Отделенные друг от друга и очищенные от примесей пентафториды являются удобными исходными материалами для получения металлических порошков ниобия, тантала и их химических соединений. Эти вещества могут быть получены разными способами.

Пентафториды ниобия и тантала подают, в зависимости от назначения, в одну из плазмохимических установок для осуществления реакций восстановления или пиролизного гидролиза и получения ультрадисперсных высокочистых порошков металлических ниобия, тантала и их соединений – оксидов, нитридов или карбидов реакции (4.68), (4.70) – (4.76), (4.78) – (4.83).

Принципиальная технологическая схема переработки пентафторидов ниобия и тантала практически не отличается от схемы переработки тетрафторида титана.

Степень превращения пентафторидов ниобия и тантала в конечные продукты указанных реакций, свойства порошков зависят от конструкции плазмохимического реактора, смесителя исходных газовых реагентов и от способа выделения порошков из газовой фазы.

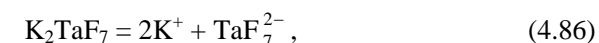
Разработка конструкций плазмохимических установок, отработка режимов переработки пентафторидов ниобия и тантала является темой самостоятельных исследований.

Особый интерес представляет электролитический способ получения ниобия и тантала из расплавов их пентафторидов.

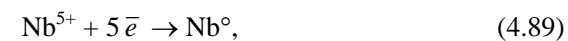
К настоящему времени индивидуальные пентафториды ниобия и тантала в промышленной практике не производят. Ниобий и тантал выделяют в виде комплексных солей K_2NbF_7 и K_2TaF_7 . В этой связи в литературе описан электролитический способ получения ниобия и тантала из расплавов солей сложного состава. В частности, описан способ получения ниобия и тантала электролизом расплава солей, содержащего % мол.: 42,1 KCl; 55,0 KF; 2,7 K_2NbF_7 (K_2TaF_7) и 1,1 Nb_2O_5 (Ta_2O_5). Температура электролита составляет 750 °С, плотность катодного тока от 0,4 до 0,9 А/см², приложенное напряжение – 2,5 В. Для поддержания непрерывности процесса осаждения необходимо в солевой расплав по-

стоянно добавлять комплексные фториды – K_2NbF_7 (K_2TaF_7) и пентаоксиды – Nb_2O_5 (Ta_2O_5). В связи с наличием в расплаве фторидных солей оксидных соединений ниобия и тантала содержание кислорода в металле, полученном электролитическим методом, составляет 0,15% мас., а из-за высокой температуры электролита содержание углерода достигает 0,15% мас. и более. Примеси кислорода и углерода ухудшают свойства ниобия и тантала, получаемых электролитическим способом.

Нами предложен новый способ электролитического получения ниобия и тантала из их пентафторидов. Эти соединения в газообразном состоянии подают под слой низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных и щелочно-земельных элементов, температура которой не превышает 500 °С. Образующиеся комплексные соли ниобия и тантала с фторидом калия в виде K_2NbF_7 или K_2TaF_7 , а также с другими катионами фторидной эвтектики подвергают электролитическому разложению:



На катоде:



На аноде:



Таким образом, в предложенном электролитическом способе получения металлических ниобия или тантала расходуемыми веществами являются их пентафториды, находящиеся в газообразном состоянии.

Анодный газ, выделяющийся на инертном аноде, направляют в рецикл для использования в качестве фторирующего реагента при прямом фторировании исходных полиметаллических концентратов редких металлов.

Электролит отделяют от полученных металлических порошков ниобия и тантала промывкой слабокислыми водными растворами минеральных кислот.

Чистота ниобия и тантала, полученных электролитическим способом, составляет не менее 99,9% мас. Такие металлические порошки являются основой для прямого термического синтеза из простых веществ высокочистых керамических материалов в виде карбидов, нитридов, силицидов, боридов и композиционных материалов из этих соединений.

4.4. Получение кремния и его соединений из тетрафторида

На первой ступени фторирования ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов образуется газовая смесь, состоящая из легколетучего фторида кремния (SiF_4), безводного фтороводорода (HF), паров воды (H_2O) и инертных газов (N_2 и O_2).

Для отделения легколетучего фторида кремния, безводного фтороводорода от паров воды и инертных газов указанную газовую смесь подвергают взаимодействию со смесью NaF и NaOH в водной среде. При этом получают кремнефторид и фторид натрия (Na_2SiF_6 и NaF). Кремнефторид натрия отфильтровывают, осушают и направляют на извлечение кремния, а раствор фторида натрия возвращают на улавливание газовой смеси.

4.4.1 Переработка тетрафторида кремния

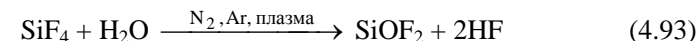
При термическом разложении кремнефторида натрия в газообразном состоянии получают тетрафторид кремния. В научной литературе довольно подробно описаны процессы пирогидролита ковалентных фторидов. В частности, изучены кинетические особенности реакций гетерофазного пирогидролита SiF_4 с целью получения диоксида кремния и фтороводорода. Описаны способы получения чистого кремния из его тетрафторида. Электрохимическим способом получают чистый кремний в виде порошка или поликристаллической пленки. Обычно подвергают электролизу растворы галогенидов кремния в различных органических растворителях, применяют смеси на основе галогенидов и диоксида кремния в расплаве солей. В этом случае электролитом является солевой расплав фторидов щелочных металлов – лития и калия (LiF , KF) с растворенным в них тетрафторидом кремния (SiF_4).

122 Опубликовано сообщения о получении кремния методом восстановления натрия по реакции

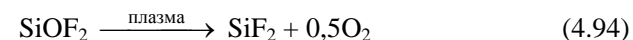


Предложен также оригинальный способ получения металлического кремния в условиях низкотемпературной плазмы.

Поставленная цель достигается тем, что тетрафторид кремния подвергают пирогидролиту с недостатком паров воды с образованием оксифторида кремния:



Эта реакция с термодинамической точки зрения начинает осуществляться при температуре не менее 1473 К, а при 1772 К происходит термическое разложение образовавшегося оксифторида кремния по реакции



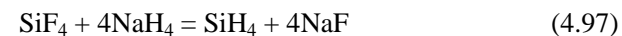
При резком понижении температуры газового потока до значения ниже 950 °С происходит термическая закалка продуктов реакции:



Из пылегазовой смеси выделяют в инертную среду ультрадисперсный порошок кремния, а образовавшийся тетрафторид кремния после отделения фтороводорода вновь возвращают в процесс на пирогидролит с недостатком паровой фазы. Принципиальная схема этого процесса приведена на рис. 4.21.

Использование указанных отличительных признаков позволяет в одном плазмохимическом реакторе осуществить синтез оксифторида кремния, его термическое разложение до дифторида кремния, а затем при охлаждении газового потока получить порошок чистого кремния и полностью исключить сброс вредных веществ в окружающую среду.

Тetraфторид кремния можно использовать в качестве исходного материала в других новых технологиях. Для получения моносилана используют нуклеофильное замещение фтора в SiF_4 на водород по реакциям



При пирогидролите тетрафторида кремния с избытком паров воды в условиях низкотемпературной плазмы получают ультрадисперсный порошок диоксида кремния, который при смешении с ультрадисперсным порошком углерода и последующей прокатке образует ультрадисперсный порошок карбида кремния по реакции

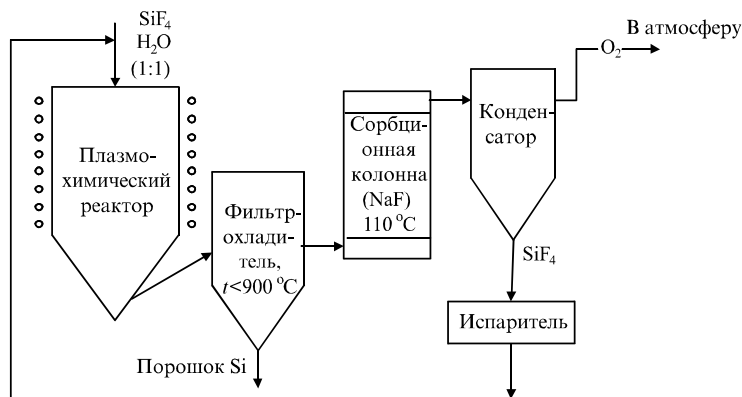
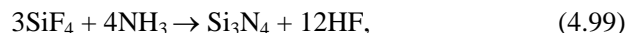


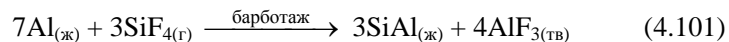
Рис. 4.21. Принципиальная технологическая схема получения поликристаллического кремния



Авторами настоящей работы запатентован способ получения нитрида и карбида кремния взаимодействием тетрагалогенида с аммиаком при 1500 °С и дальнейшей обработкой полученного нитрида кремния углеродсодержащим реагентом при 1800 °С:



Нами также запатентован способ получения высокочистого силумина. Для этого тетрафторид кремния в газовой фазе вводят в расплав алюминия и получают силумин (SiAl) и безводный фторид алюминия:



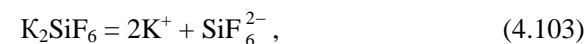
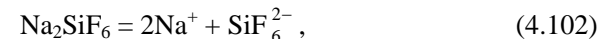
Твердые продукты реакции (силумин и безводный фторид алюминия) имеют ту же степень чистоты, что и использованные в процессе исходные реагенты – алюминий и тетрафторид кремния.

124 Тетрафторид кремния может быть использован в качестве расходного вещества при электролитическом получении кремния.

В промышленности применяется электрохимический способ получения кремния из хлоридно-фторидного расплава щелочных элементов с использованием в качестве расходного вещества гексафторосиликатов

натрия или калия (Na_2SiF_6 или K_2SiF_6). Эти вещества обладают хорошей электропроводностью, стойкостью на воздухе и имеют низкую упругость паров.

Подвергать электролизу индивидуальные гексафторосиликаты натрия и калия нецелесообразно. В процессе электролиза они восстанавливаются до соединений Na_2SiF_5 или K_2SiF_5 , в которых кремний находится в трехвалентном состоянии. Затем наступает поляризация электродов, с которой связаны очень низкие выходы по току. Поэтому проводят электролиз в расплаве солей щелочных металлов, в котором растворено расходное вещество – гексафторосиликат натрия и калия. Из электролитов-растворителей лучшим и наиболее изученным является хлорид натрия. Концентрация гексафторосиликата натрия или калия не должна быть высокой, хотя его растворимость в хлориде натрия велика. Максимальная концентрация гексафторосиликатов в расплаве не превышает 15–17% мас. Оптимальным для процесса электролиза является температурный интервал 750–800 °С. Процесс электролиза протекает по реакциям:



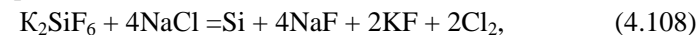
На катоде:



На аноде:



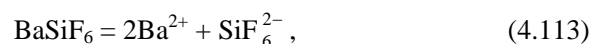
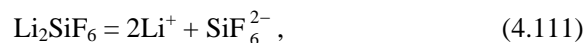
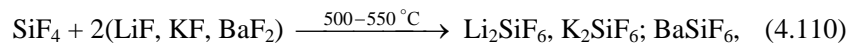
Суммарная реакция:



Процесс электролиза трудно сделать непрерывным, т. к. в электролизере постепенно накапливаются фториды щелочных металлов (натрия и калия), которые увеличивают температуру плавления электролита. В результате возникает необходимость выведения этих фторидов из электролизера. Кроме того, обезвреживание хлора, находящегося в анодном газе, является сложной задачей.

Авторами монографии опробован и запатентован электролитический способ получения высокочистого кремния (с чистотой $\geq 99,99\%$) и элементарного фтора с использованием в качестве разлагаемого материала тетрафторида кремния (SiF_4), растворенного в расплаве низкотемпературной эвтектики фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов лития, калия и бария (LiF , KF , BaF_2).

При электролизе такой электрохимической системы протекают следующие процессы:



На катоде:



На аноде:



Газообразный SiF_4 вводят под слой расплава электролита. Содержание SiF_4 в электролите составляет 1–5% мас. Электролиз осуществляют в герметичном электролизере с графитовыми анодами и стальными катодами с периодическим снятием порошка кремния путем поворота катодов между срезающими ножами. Такая конструкция электролизера используется при производстве циркония из фтороцирконата калия (K_2ZrF_6) в промышленном масштабе на Глазовском механическом заводе (Россия, г. Глазов). Содержание кремниевого порошка в катодном осадке – не менее 30%. Полученный порошок кремния отмывают от фторидных солей электролита и сушат. В качестве катода можно использовать расплав цинка или других легкоплавких металлов. Для получения чистого поликристаллического кремния проводят процесс вакуумной термической отгонки материала жидкого катода.

Выделяющийся в процессе электролиза элементарный фтор отводят из-под крышки электролизера и в дальнейшем используют в процессах фторирования оксидного или другого полиметаллического сырья.

Очищенный тетрафторид кремния можно использовать в производстве высокочистого кремния через промежуточную стадию образования и разложения силицида магния.

Этим методом высокочистый кремний получают из тетрафторида кремния по экзотермической реакции

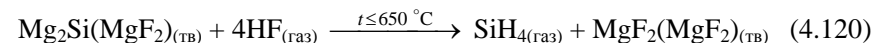


избыток 3–5%

избыток 3–5%

Для предотвращения возгонки магния необходимо объемное охлаждение реакционной смеси. Поэтому технологический процесс можно осуществлять в аппарате "кипящего" слоя, пламенном реакторе или в горизонтальном аппарате с мешалкой в противотоке исходных реагентов.

Из смеси порошков продуктов реакции избыток магния отгоняют при температуре более 650°C . Оставшуюся смесь порошков силицида и фторида магния без разделения обрабатывают безводным фтороводородом по реакции



Из газового потока продуктов реакции конденсацией последовательно выделяют избыток фтороводорода и моносилан (силаны). Чистота безводного фторида магния составляет не менее 99,99% мас., поэтому он представляет ценность как самостоятельный товарный продукт.

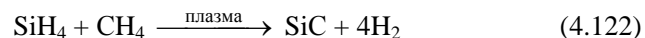
Процесс фторирования силицида магния безводным фтороводородом может осуществляться в герметичном аппарате "кипящего" слоя, пламенном реакторе или в горизонтальном аппарате с мешалкой в противотоке исходных реагентов.

Полученный моносилан (силаны) конденсируют в герметичные емкости и направляют на очистку методом низкотемпературной ректификации.

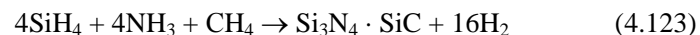
В результате получают базовое вещество – моносилан, содержание основного вещества в котором составляет не менее 99,995%. 127

Из моносилана кроме элементарного поликристаллического кремния получают нитрид и карбид кремния высокой степени чистоты по реакциям





Аналогично синтезируют композиционные материалы на основе нитрида и карбида кремния. Для этого базовое вещество – моносилан – смешивают в определенном соотношении с очищенным аммиаком и углеводородом. Полученную смесь в газовой фазе подают в плазмохимический реактор, в котором протекает реакция



Для модифицирования получаемого продукта в исходную газовую смесь можно вводить различные газообразные добавки.

Все указанные технологические процессы синтеза целесообразно осуществлять в плазмохимических реакторах с низкотемпературной индукционной плазмой, установленных в специальных камерах с инертной контролируемой средой (ИКС) в аргоне высокой (99,98%) непрерывно контролируемой чистоты ($\geq 99,98\%$ мас.).

Камеры оснащают шлюзами для ввода исходных реагентов, материалов и полуфабрикатов. В камерах предусмотрены блоки очистки (регенерации) инертного газа, системы утилизации аргона, герметичные вентиляторы высокой производительности для перекачки (подачи) аргона к потребителю, герметичные мембранные компрессоры для подачи газовых реагентов. В блоках очистки регенерируется ~92% аргона, который повторно используют в процессе. Для защиты от износа, коррозии и эрозии все оборудование плазмохимических установок – трубопроводы, запорная арматура и др. – предварительно покрывают пленкой из нитрида кремния. Все указанное оборудование разработано и выпускается Государственным научным центром "Прометей" (г. Санкт-Петербург).

Требования к качеству высокочистых порошков нитрида, карбида кремния и композиционных материалов на их основе для тонкой керамики, полученных по вышеописанной технологии, приведены в табл. 4.13.

Принципиальная технологическая схема переработки тетрафторида кремния с получением базового материала – моносилана – и высокочистых ультрадисперсных порошков нитрида, карбида кремния и композиционных материалов на их основе приведена на рис. 4.22.

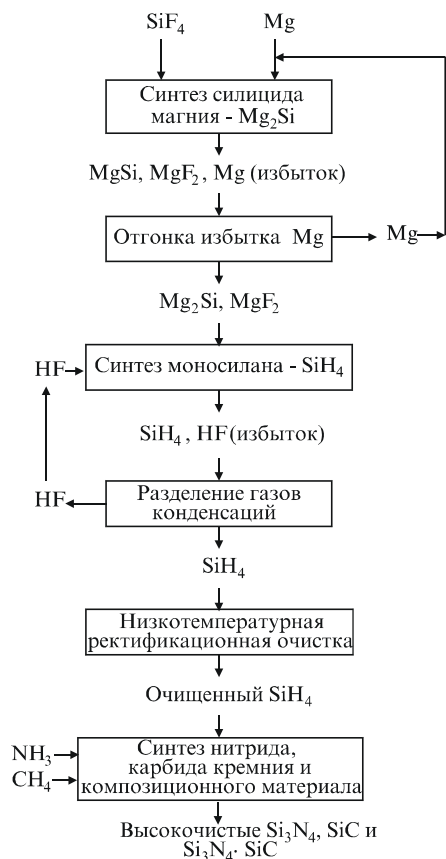


Рис. 4.22. Принципиальная технологическая схема переработки тетрафторида кремния

Очищенный тетрафторид кремния можно использовать в качестве добавки для улучшения свойств волоконно-оптических световодов.

Авторами настоящей работы предложено использовать специальный материал на основе высокочистого кварца, получаемый из тетрафторида кремния, в качестве материалов для оптоволоконной техники. В этом

способе из тетрафторида кремния методом пирогидролиза в низкотемпературной индукционной плазме получают нанокристаллический порошок одной из кристаллических модификаций диоксида кремния – тридимита, содержащий до 2% мас. фтора. Полученный порошок плавят при температуре 1200–1470 °С. Такой материал обладает меньшей вязкостью, затухание световых колебаний происходит в нем примерно на порядок медленнее, чем в обычном кварцевом стекле.

Глава 5

ПЕРЕРАБОТКА НЕЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ

5.1. Нелетучие фториды, получаемые при фторировании ильменитовых шлаков

При фторировании ильменитовых шлаков на 2-й стадии фторирования образуется твердый порошок нелетучих фторидов в виде огарка в количестве 150–170 кг на 1 т исходного вещества. Примерный химический состав (% мас.) фторидного нелетучего остатка (огарка) приведен в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Химический состав огарка при фторировании ильменитовых шлаков

Фторидный огарок	TiOF ₂	FeF ₃	CaF ₂	AlF ₃	MgF ₂	MnF ₂	Примечание
Фторидный огарок ильменитовых шлаков Верхнеднепровского горнометаллургического комбината	3,72	42,10	2,84	28,81	7,2	15,28	1–2% в виде оксидов
Фторидный огарок ильменитовых шлаков Иршанского горнообогатительного комбината	4,25	48,44	–	16,58	16,64	14,06	1–2% в виде оксидов

Фторидные огарки приведенного состава обладают рядом преимуществ. Их можно применять в черной и цветной металлургии в качестве флюсов.

Эти флюсы на 98–99% состоят из безводных неорганических фторидов железа, титана, алюминия, кальция, магния и марганца, не содержат таких строго лимитируемых вредных примесей, как SiO₂, сульфидов и соединений свинца.

В металлургии введение флюсующих добавок, например CaF₂, было начато еще в конце XIX века (бессемеровский процесс). Черная и цветная металлургии и сегодня не могут обходиться без применения флюсующих добавок неорганических фторидов при выплавке сталей и цветных металлов. Неорганические фториды, добавляемые в качестве флюсующих добавок, повышают текучесть шлаков. С их помощью лучше и быстрее происходит разделение металлов и шлаков. Они способствуют удалению ряда примесей, особенно серы и фосфора.

Использование неорганических фторидов приводит к увеличению выхода и чистоты стали, цветных металлов, к снижению затрат электроэнергии.

Обычно при выплавке 1 т мартеновской стали расходуется 1,5–1,8 кг флюса, при выплавке 1 т стали, полученной в электропечах и в конверторах, расходуется 3,7 кг флюса, а при использовании кислородного дутья – 5,4–5,7 кг флюса. Добавки 7–10 кг флюса на 1 т железа при его литье повышают пластичность отливок. Все полученные при фторировании ильменитовых шлаков огарки, могут быть использованы в качестве флюсов в производстве ферросплавов. При осуществлении такого процесса расход флюса не превышает 100 кг/т получаемых ферросплавов.

Широко используют безводные неорганические фториды в стекольной, керамической и цементной промышленности.

Добавки неорганических фторидов снижают температуру плавления и служат глушителями в стеклах, эмалях и глазурях, т. е. делают их непрозрачными. Добавки определенных количеств фторидных огарков приводят к окрашиванию различной интенсивности и тональности стекол и глазурей.

В производстве керамики, кроме окраски, неорганические фториды могут служить в качестве веществ-минерализаторов, ускоряющих кристаллизацию целевых продуктов.

Добавки неорганических фторидов в количестве 1–2% при производстве портланд-цемента повышают его качество, изменяют окраску,

увеличивают производительность печей, снижают расход электроэнергии. При производстве шлаковаты добавки в шихту 1–2% фторидных огарков приводят к повышению текучести расплавов и получению цветных волокон меньшего диаметра.

Огарки неорганических фторидов можно использовать при получении цветных фиброгласа и флинтгласа.

Фторидные огарки, состав которых приведен в табл. 5.1, представляют самостоятельный интерес для электролитического получения металлических (Fe–Mn–Al–Mg–Ca) лигатур различного состава. В процессе электролиза используют низкоплавкую эвтектическую смесь безводных фторидов лития, калия и бария (LiF, KF и BaF₂) с растворенным в ней фторидным огарком в количестве до 5% мас. В зависимости от потенциала разложения на катоде выделяется металлическая лигатура, а на аноде – элементный фтор, который направляют в процесс фторирования исходного сырья.

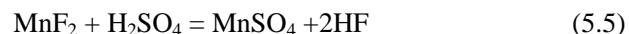
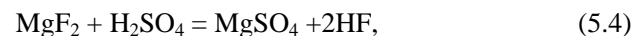
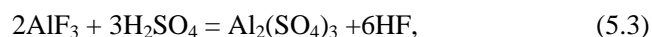
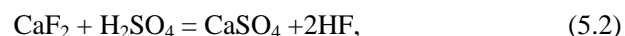
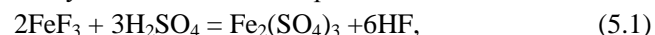
Для осуществления такого процесса можно использовать серийный электролизер, применяемый на Глазовском механическом заводе в производстве металлического циркония из фтороцирконата калия (K₂ZrF₆).

Ферромарганцевую лигатуру направляют для использования при раскислении, десульфурации и легировании сталей. Более 90% производимого в мире марганца применяют в металлургии. Для удаления из стали примесей кислорода и серы марганец вводят в виде высокоуглеродистого ферромарганца в количестве 8–9 кг на 1 т стали, а для легирования стали – в виде средне- и малоуглеродистого ферромарганца.

В результате предложенной переработки фторидных огарков в технологии производства пигментного диоксида титана полностью исключаются сбросы твердых технологических отходов в окружающую среду.

Фторидные огарки можно использовать в качестве сырья для производства безводного фтороводорода с целью получения элементного фтора с его последующим рециклом в процесс фторирования ильменитовых шлаков.

При переработке твердого фторидного огарка при температуре до 200 °С протекают следующие химические реакции:

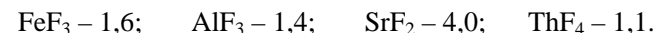
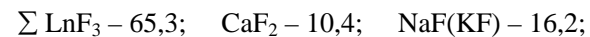


Сульфаты железа, кальция, магния, алюминия и марганца направляют для использования в качестве раскислителей при производстве цемента, а безводный фтороводород – в производство элементного фтора.

При термическом разложении сульфатов при 1000 °С выделяют серный ангидрид, из которого в дальнейшем получают серную кислоту или олеум с их использованием в процессе сульфатизации фторидного огарка. Концентрат оксидов металлов реализуют в качестве товарной продукции для получения пигментов.

5.2. Нелетучие фториды, получаемые при фторировании лопаритовых концентратов

При фторировании лопаритовых концентратов элементарным фтором образуются нелетучие фториды, средний состав которых соответствует содержанию (% мас.)



Кроме того, 1,0–2,0% мас. указанных металлов могут находиться в оксидной форме. Из 1 т лопаритовых концентратов образуется около 600 кг нелетучих фторидов указанного состава.

При переработке таких нелетучих фторидов необходимо:

– обеспечить высокую степень извлечения РЗМ;

– минимизировать сбросы твердых технологических отходов в окружающую среду.

Вследствие чрезвычайной близости свойств РЗМ их разделение и получение соединений индивидуальных элементов – одна из самых сложных задач химической технологии. Особенно трудно получить элементы иттриевой подгруппы, так как у цериевых элементов различия в свойствах проявляются более заметно и, кроме того, часть элементов цериевой подгруппы обладает ярко выраженной переменной валентностью, что дает возможность использовать это свойство и выделять их чисто химическими способами.

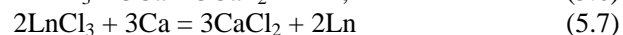
К настоящему времени получены все без исключения РЗМ высокой степени чистоты. Такие результаты в разделении РЗМ достигнуты благодаря применению современных методов разделения – ионного обмена и экстракции. Однако до сих пор на многих предприятиях, производящих РЗМ, применяются наряду с новыми и старые, так называемые классические методы разделения – дробная кристаллизация,

дробное осаждение и методы, использующие изменение валентности. Классические методы менее эффективны, но благодаря своей простоте и использованию недефицитных и дешевых реагентов, сохраняют свое значение, особенно на начальных стадиях разделения, где получают отдельные концентраты, из которых уже методами экстракции и ионного обмена выделяют соединения индивидуальных РЗМ высокой степени чистоты.

Для выбора технологии выделения и разделения РЗМ всегда необходимо уделять особое внимание составу исходного сырья, из которого предполагают получать индивидуальные РЗМ.

Восстановление оксидов РЗМ, как металлотермически, так и электрохимически, связано с большими трудностями из-за их высокой устойчивости. Поэтому в качестве исходных материалов для получения РЗМ и используют безводные фториды или хлориды.

При металлотермическом восстановлении в качестве металла-восстановителя используют металлический кальций:



При электрохимическом восстановлении на электродах протекают реакции

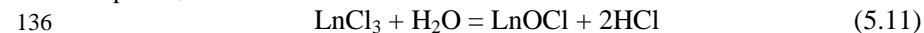
на катоде:



на аноде:



Для получения чистых металлов с хорошим выходом большое значение имеет степень обезвоживания исходных галогенидов. Особенно большие трудности возникают при получении безводных хлоридов тяжелых РЗМ. При расплавлении электролита в присутствии следовых количеств влаги происходит интенсивное образование оксихлоридов РЗМ по реакции:



Оксихлориды не растворяются в электролите и препятствуют образованию слитков металлов, вызывают появление металлического тумана, снижая извлечение металла с 80 до 70%.

Получение безводных галогенидов, особенно хлоридов, задача непростая. В связи с этим, разработке и усовершенствованию методов получения безводных галогенидов РЗМ уделяется серьезное внимание. Фториды являются менее гигроскопичными веществами, чем хлориды.

Безводные фториды РЗМ в промышленных масштабах можно получать несколькими способами. Хорошие результаты достигнуты при фторировании оксидов РЗМ безводным фтороводородом и бифторидом аммония. Процесс ведут при температуре до 750 °С и 2,5-кратном избытке фторирующего реагента относительно стехиометрии.

Из безводных фторидов РЗМ можно электролитически получать мишметалл. В этом случае для уменьшения анодного эффекта вводят добавку оксидов РЗМ до 5%. Электролиз проводят при 800–850 °С, добавляя BaF_2 и LiF . Материал тигля, анода и катода – графит. Выход по току – 75%. Катодная плотность тока 7 А/см², анодная – 3 А/см².

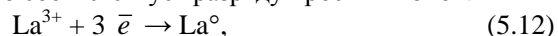
Для получения мишметалла и индивидуальных РЗМ описан электролиз из солевого расплава, содержащего 76,5% LnF_3 ; 13,5% BaF_2 ; 10% LiF ; 5% Ln_2O_3 при температуре 830 °С.

При фторировании лопаритовых концентратов элементарным фтором авторами настоящей работы получены безводные фториды вышеуказанного состава. В связи с этим, представляет большой практический интерес получение мишметалла РЗМ из расплава безводных фторидов низкотемпературной эвтектики LiF , KF и BaF_2 с добавкой фторидного огарка в количестве 1–5%.

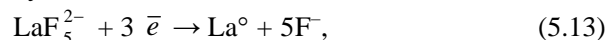
Обычно считают, что наиболее достоверные величины потенциалов разложения расплавленных солей получаются при измерении ЭДС соответствующих химических цепей. Однако сложность этого метода заключается в трудности создания обратимых электродов, особенно галоидных. Несмотря на то, что для индивидуальных галогенидов величины потенциалов разложения можно вычислить из термодинамических данных, многие из них были определены экспериментально по методу Леблана (на I–U кривых).

В связи с тем, что обратимый фторный электрод пока экспериментально не осуществлен, экспериментальные величины для потенциалов разложения фторидов следует рассматривать как весьма ориентировочные. В последнее время выполнено довольно много исследований по определению потенциалов разложения сложных электролитов при различных соотношениях компонентов. Концентрационная зависимость потенциала разложения не подчиняется уравнению Нернста, т. к. между компонентами ионного расплава имеет место химическое взаимодействие. Поэтому многие авторы выражают концентрационную зависимость потенциалов разложения при помощи имперических формул.

Как правило, I–U кривые имеют несколько перегибов, которые характеризуют различные катодные процессы. В данном случае можно предположить, что первый перегиб соответствует разряду простых ионов:



второй перегиб – разряду комплексных ионов:



а третий перегиб – разряду ионов щелочных или щелочно-земельных металлов.

Величины потенциалов разложения фторидов, определенные по методу I–U кривых, приведены в табл. 5.2.

В нашем случае одной из главных задач является очистка мишметалла РЗМ от радиоактивного тория-232. Идея очистки основывается на различии напряжений разложения (E°) фторидов РЗМ и тория, приведенных в табл. 5.2.

Для получения мишметалла РЗМ из указанного расплава фторидов **процесс электролиза целесообразно осуществлять в две стадии. На 1-й стадии** выделяют металлы, напряжение разложения (E°) фторидов которых меньше 2,0 В. Это фториды железа, алюминия и тория.

После отделения железа, алюминия и тория **на 2-й стадии** электролиза из расплава выделяют металлы, напряжение разложения фторидов которых меньше, чем у фторидов щелочных или щелочно-земельных металлов. Это фториды РЗМ.

Процесс электролиза фторидов на 1-й и 2-й стадиях можно осуществлять в непрерывном варианте с использованием для этих целей электролизера, разработанного Глазовским механическим заводом (г. Глазов, Удмуртия) и предназначенного для электролитического получения металлического циркония из расплава. В этом случае выход по току при катодной плотности тока 4,3–8,0 А/см² превышает 75%. Полученный мишметалл содержит около 99% РЗМ.

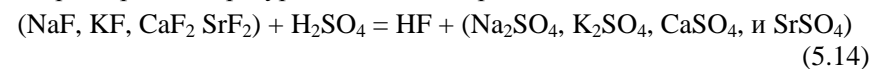
На аноде электролизера выделяется элементный фтор, который возвращают в процесс фторирования лопаритовых концентратов. После проведения 2-й стадии электролиза образовавшийся расплав солей, состоящий в основном из фторидов калия, натрия, кальция и стронция, вы-

Таблица 5.2

Потенциалы разложения E° фторидов некоторых элементов

	E° , В при 800 °С		Фторид	E° , В при 800 °С	
	Термодинамически рассчитанные данные	Экспериментальные данные		Термодинамически рассчитанные данные	Экспериментальные данные
LiF	–	2,20	VF ₃	3,40	–
NaF	4,81	2,76	NbF ₅	2,90	–
KF	4,67	2,54	TaF ₅	2,55	–
MgF ₂	–	2,25	CrF ₂	3,23	–
CaF ₂	3,52	2,40	CrF ₃	3,08	–
SrF ₂	–	2,43	MoF ₆	2,08	–
BaF ₂	–	2,58	WF ₆	2,32	–
AgF	–	0,20	MnF ₂	3,91	1,94
AlF ₃	3,69	1,84	FeF ₃	2,64	1,75
TiF	–	1,50	CoF ₂	–	1,25
SiF ₄	3,66	–	NiF ₂	–	1,25
TiF ₃	3,82	–	Na ₃ AlF ₆	4,48	–
TiF ₄	3,62	–	K ₂ TiF ₆	3,45	–
ZrF ₄	4,05	–	LaF ₃	–	2,01
K ₂ NbF ₇	2,74	–	CeF ₄	–	1,86
VF ₂	3,13	–	ThF ₄	–	1,51

водят из электролизера на переработку. Из этого расплава известными химическими способами можно выделить стронций и безводный фтороводород при температуре до 200 °С, по реакции



Выделение стронция из сульфатов освоено в промышленном масштабе при сернокислотной переработке лопаритовых концентратов (г. Силламяэ, Эстония), поэтому такой же метод применяют и при сернокислотной переработке фторидных солей, выводимых из электролизера.

Принципиальные технологические схемы переработки нелетучих фторидов приведены на рис. 5.1 и 5.2.

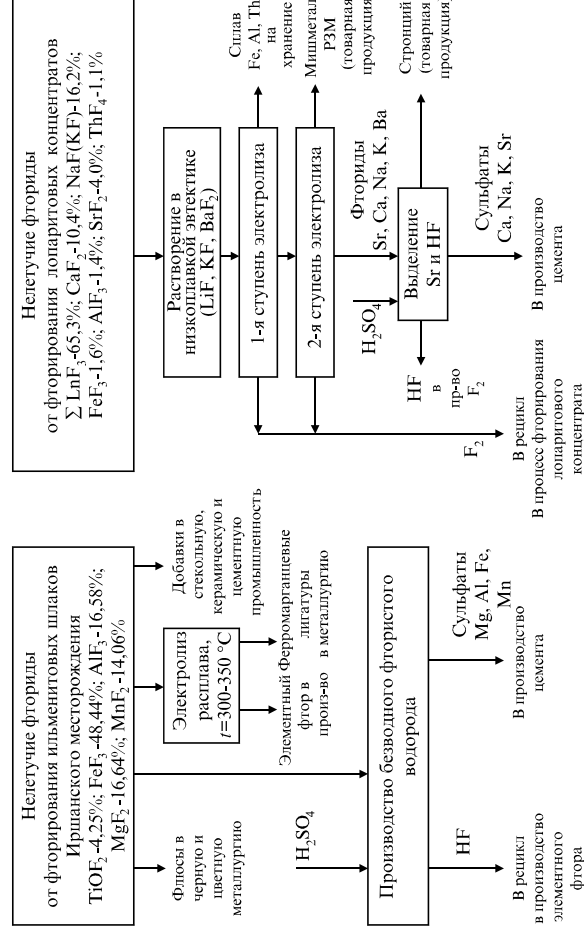


Рис. 5.1. Принципиальная технологическая схема переработки нелетучих фторидов

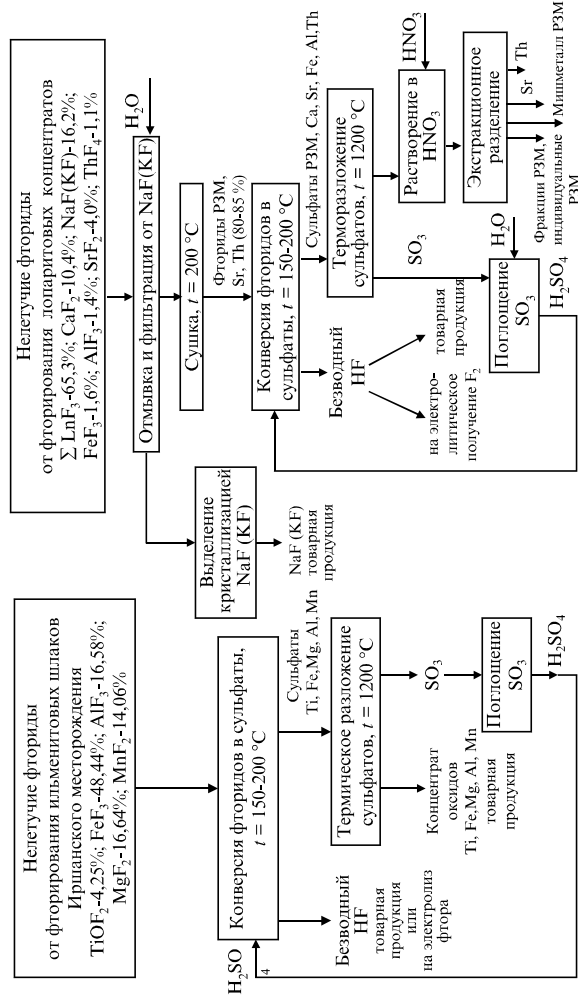


Рис. 5.2. Принципиальная схема переработки нелетучих фторидов сульфатно-термическим способом

В основу предлагаемых технологий переработки нелетучих фторидов, образующихся при фторировании ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов, заложены вышеописанный процесс электролиза или процессы конверсии фторидов в сульфаты и их термическое разложение.

При осуществлении процесса конверсии фторидов в сульфаты выделяют безводный фтороводород и концентрат сульфатов металлов. Безводный фтороводород можно использовать для реализации в качестве товарной продукции или направлять на электролиз в производство элементного фтора.

При термическом разложении сульфатов металлов выделяют серный ангидрид (SO_3), из которого можно получить серную кислоту (или олеум) с ее использованием в процессе конверсии фторидов. Концентраты оксидов металлов можно реализовать в качестве товарной продукции или, в случае переработки нелетучих фторидов лопаритовых концентратов, направлять на переработку по хорошо отработанной экстракционной технологии с выделением мишметалла РЗМ, стронция, фракций РЗМ, индивидуальных РЗМ и тория в виде оксидов или металлов.

5.3. Обобщенная фторидная технология переработки ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов

Рассмотрение и обоснование отдельных технологических переделов – фторирование минерального сырья (гл. 3), переработка летучих фторидов (гл. 4) и переработка нелетучих фторидов (гл. 5) – позволяют выдать рекомендации по созданию обобщенных технологических схем переработки ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов фторидным способом.

Технологические схемы переработки указанного сырья фторидным способом приведены на рис. 5.3 и 5.4.

Предлагаемые технологические схемы носят принципиальный характер, имеют идентичные переделы по фторированию исходного сырья и различаются при осуществлении процессов переработки летучих и нелетучих фторидов. Окончательная отработка предложенной технологии, отдельные процессы которой требуют адаптации и проверки имеющихся промышленных аналогов, выполняется в ходе проведения экспериментальных исследований. Однако уже на данном этапе обоснования фторидный способ может рассматриваться как новое научное направление.

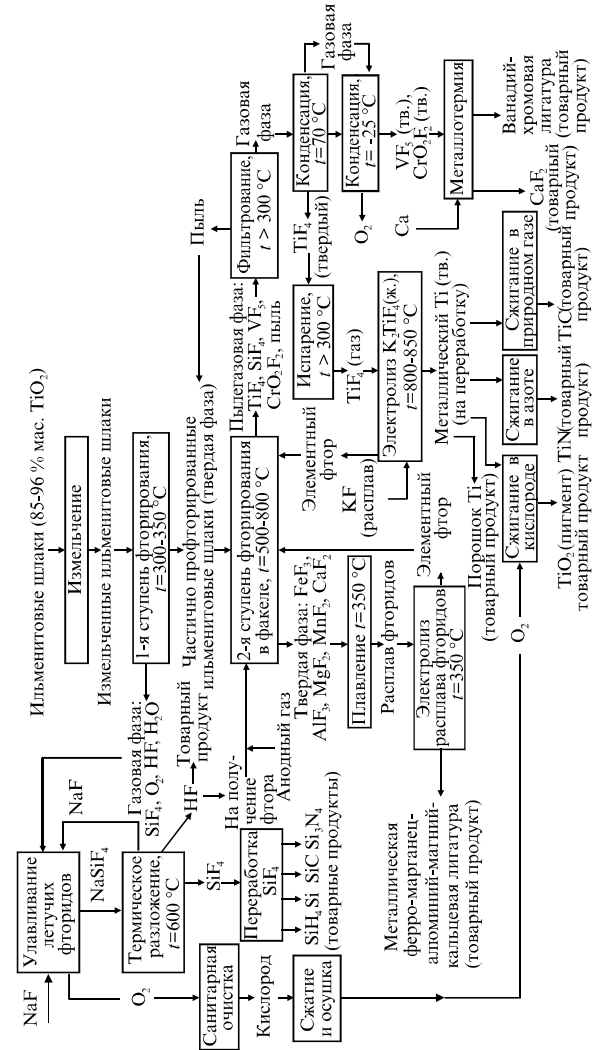


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема переработки ильменитовых шлаков фторидным способом

ние в переработке минерального полиметаллического сырья, позволяю-

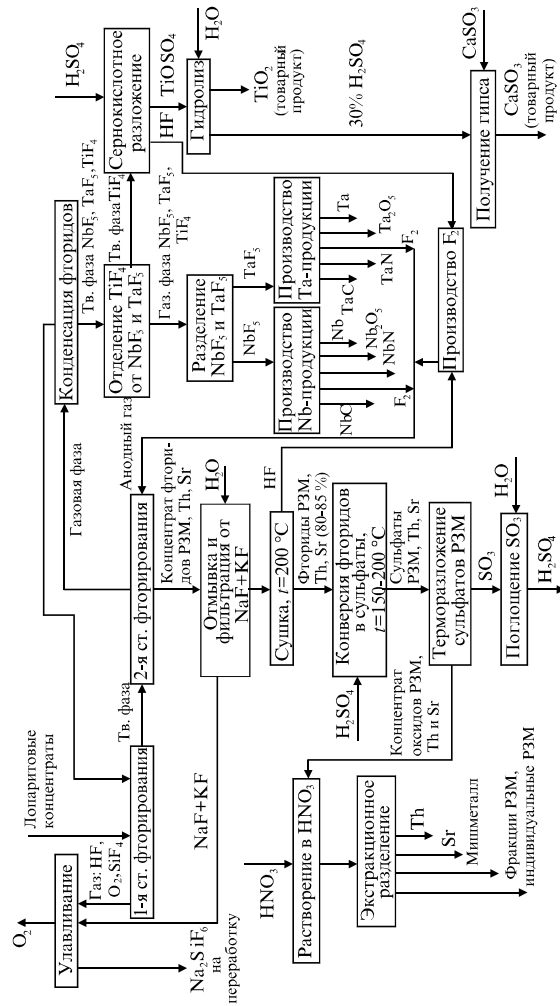


Рис. 5.4. Принципиальная технологическая схема фторидной переработки лопаритовых концентратов

практически полном исключении технологических сбросов в окружающую среду.

Поскольку образующийся при переработке фторидов в процессе электролиза фтор возвращают в соответствующий рецикл, технология становится безреагентной на основном технологическом переделе – вскрытии минерального сырья. Большим преимуществом предлагаемого фторидного способа является его высокая "аффинажность" в процессе фторидного вскрытия минерального сырья элементарным фтором. Значительные различия в упругостях паров фторидов основных извлекаемых химических элементов и фторидов примесей позволяют уже на стадии вскрытия получать извлекаемые фториды в высокочистом виде ($\geq 99,9\%$ мас.).

Неоспоримым преимуществом фторидных процессов является низкое коррозионное воздействие на аппаратуру и коммуникации. При правильной организации проведения фторидных технологических процессов оборудование может работать без капитальных ремонтов в течение 10 и более лет.

Часто при рассмотрении фторидных процессов с использованием элементарного фтора возникают вопросы об экономичности предлагаемой технологии. Однако извлечение фтора при переработке фторидов и его возврат в соответствующий рецикл и практически полное его использование, за счет организации процесса фторирования в две стадии, приводят к практической безреагентности фторидного вскрытия минерального сырья, поэтому вопрос о неэкономичности процессов с использованием одного из самых сильных окислителей элементарного фтора сам по себе отпадает.

Главным достоинством предложенных технологических процессов переработки нелетучих фторидов, образующихся при фторировании титаносодержащих ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов, является глубокое извлечение всех ценных компонентов, полное исключение химических сбросов в окружающую среду и возврат элементарного фтора в технологический процесс фторирования.

ще обеспечить комплексное извлечение всех ценных компонентов при

Глава 6

ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОКСИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

6.1. Рутиловые концентраты

В настоящее время в мире перерабатываются огромные количества титаносодержащих концентратов с выпуском, в основном, пигментного диоксида титана (примерно 4,0 млн. т/год) и незначительного количества металлического титана (50 – 70 тыс. т/год). В дополнение к разделам 3.1 и 3.2 необходимо рассмотреть вопрос о повышении экономической эффективности процесса получения титана в виде высокочистого металлического порошка, имеющего низкую стоимость, образующегося при переработке наиболее богатых по содержанию TiO_2 природных и полученных в результате переработки других видов сырья рутиловых концентратов. Ранее указывалось, что при переработке даже богатых рутиловых концентратов как по сернокислотной, так и по хлоридной технологиям, в окружающую среду сбрасываются огромные количества вредных химических веществ, регенерация которых приводит к серьезным экологическим последствиям и резкому ухудшению технико-экономических показателей производства.

Переработка рутиловых концентратов с использованием в качестве основного реагента – элементарного фтора, являющегося одним из наиболее реакционно способных веществ среди элементов-окислителей, кардинальным образом снижает себестоимость производства и полностью исключает сбросы вредных химических веществ в окружающую среду. Резко возрастает качество товарной продукции – металлический порошкообразный титан, синтезированный электролитическим методом, имеет чистоту не менее 99,99 % мас.

Минерал *рутил* – аллотропическая модификация диоксида титана, 146 содержит в виде примеси закись железа (FeO). Минерал обладает ал-

мазно-металлическим блеском, прозрачен, цвет – красно-коричневый, иногда желтоватый, синеватый, фиолетовый, черный. Плотность 4,18 – 4,28 г/см³.

Примерный химический состав рутиловых концентратов приведен в табл. 6.1.1.

Таблица 6.1.1

Примерный химический состав рутиловых концентратов

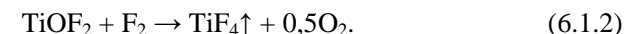
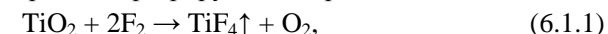
Вещество	Содержание, % мас.
TiO_2	93,2
FeO	1,8
SiO_2	2,0
Al_2O_3	1,1
Cr_2O_3	0,3
CaO	0,2
V_2O_5	0,11

Известны месторождения рутиловых концентратов в Австралии, Бразилии, ЮАР, Канаде, Норвегии, России и Украине.

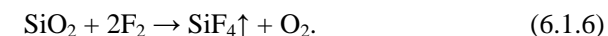
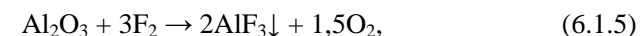
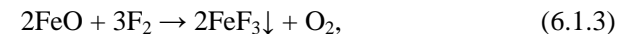
Наиболее перспективным методом является фторидный способ переработки рутиловых концентратов.

Аппаратурно-технологическая схема переработки этих концентратов представлена на рис. 6.1.1.

Фторирование рутиловых концентратов осуществляют в две стадии. На 1-ой стадии в пламенный реактор 2 подают избыток элементарного фтора относительно стехиометрии. При этом основной компонент рутиловых концентратов – диоксид титана а также оксифторид титана ($TiOF_2$), поступающие со 2-ой стадии процесса фторируются по реакциям:



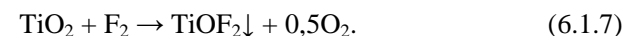
Примеси, содержащиеся в рутиловых концентратах, взаимодействуют с элементарным фтором по реакциям:



Пламенный реактор выполнен в виде вертикальной трубы с рубашкой. В верхней части трубы находятся устройства для подачи реагентов – твердой фазы и обратного элементного фтора. В процессе смешивания реагентов за счет высокой экзотермичности процесса в трубе образуется факел, температура в котором превышает 2000 °С. Для предотвращения коррозии вертикальной трубы снаружи ее охлаждают водой. В сальниковые уплотнения устройств подачи твердой фазы и ее распыления для создания инертной среды подают газообразный азот. Высота вертикальной трубы пламенного реактора составляет 5-7 м. В нижней части пламенного реактора расположен горизонтальный шнековый реактор 3 выгрузки огарка в контейнер 5. Расширитель 4 служит для снижения скорости газового потока и частичного выделения из него пыли, уносимой из реакторов 2 и 3.

Газообразные продукты реакций – TiF_4 , SiF_4 , O_2 и избыток F_2 направляют на 2-ую стадию фторирования в реактор 7 для улавливания избытка F_2 , а нелетучие фториды (огарок) – FeF_3 , CaF_2 и AlF_3 выводятся из процесса. В огарке также может находиться 0,5-1,0 % мас. непрореагировавших TiO_2 и $TiOF_2$. Эта твердая фаза является товарной продукцией, которая применяется в цветной и черной металлургии в качестве фторидных флюсов, не содержащих фосфора и серы.

На 2-ой стадии процесса производят улавливание избытка F_2 на исходном рутиловом концентрате в реакторе 7 при температуре 350 °С по реакции:



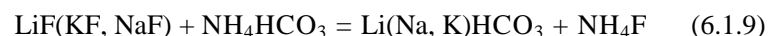
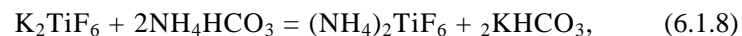
В отличие от пламенного реактора 2 процесс улавливания F_2 в реакторе 7 проводят в противотоке твердой и газовой фаз. Избыток твердой фазы рутилового концентрата и образовавшийся по реакции (6.1.7) оксифторид титана выгружают шнеком в бункер 6 и подают на 1-ую стадию фторирования в пламенный реактор 2.

Газообразные продукты реакций фторирования (6.1.1), (6.1.2) и (6.1.6) подают на керамический фильтр 8 для отделения пыли при температуре 300-350 °С. Образовавшийся при фторировании TiF_4 отделяют от O_2 , N_2 и SiF_4 на стадии его десублимации в фильтре-охладителе 10, охлаждаемом водой, при комнатной температуре. Несконденсированную газовую фазу направляют на улавливание SiF_4 в расплаве эвтектики с последующим электролитическим выделением кремния, а следовые количества фторсодержащих газов в смеси с O_2 и N_2 направляют на санитарную очистку в аппараты 16 и 17.

Из фильтра-охладителя 9 твердый TiF_4 направляют в испаритель 11, в котором TiF_4 переводят в газообразное состояние при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$. Газообразный TiF_4 направляют в реактор приготовления электролита 12, в котором TiF_4 барботируют через расплав эвтектики фторидных солей ($LiF-KF-NaF$) при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Полученный электролит сливают в емкость 13 и подают в электролизер 14 для электролитического выделения на жидком цинковом катоде металлического порошка титана, а на графитовом аноде элементного F_2 , который возвращают на 1-ую стадию фторирования в пламенный реактор 2 в качестве основного реагента. Металлический титановый порошок выводят из электролизера в смеси с расплавом электролита в соотношении 3:7. Порошок титана отделяют от электролита фильтрованием расплава через специальный проволочный фильтр 15.

Отмывку порошка титана от остатков электролита и частиц графита, попавших в расплав в процессе электролиза титана из графитового анода, осуществляют по схеме, приведенной на рис. 6.1.2.

С целью очистки порошка титана с электролитом проводят выщелачивание солей 2 моль/л раствором гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3) по реакциям:



Соотношение порошка к раствору составляет 1:5, значение $pH = 8-9$ ед. Процесс выщелачивания проводят в реакторе из нержавеющей стали марки 12X18H10T с мешалкой при температуре $60-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Водный раствор полученных в процессе выщелачивания солей декантируют. Декантированный гидрокарбонатный промывной раствор упаривают и обезвоживают распылением в вертикальном реакторе из нержавеющей стали при температуре $500-600\text{ }^\circ\text{C}$ и получают порошкообразную смесь фторидных солей, которую используют в качестве электролита в процессе электролиза титана. Реактор устанавливают в нагревательную печь, в качестве нагревателя используют нагретые газы, образующиеся при сжигании природного газа. Габариты реактора $d = 600\text{ мм}$, $l = 4900\text{ мм}$. Материал реактора: корпус – сталь марки 20X23H18 (ЭИ-417) ГОСТ 5632-72; теплообменник – сталь марок 12X18H10T и 14X17H2 ГОСТ 5632-72.

После декантации промывного раствора пульпу порошка титана направляют на отмывку от частиц графита во флотационной машине ФМР-10М конструкции Новосибирского механического завода “Труд”.

В качестве флотационных реагентов используют вспениватель

КЭТГОЛ ТУ 38.48424318-04-2000 (отход производства 2 этилгексанола) и дизельное топливо в количестве 12 л на 1 т титана, остальное – обессоленная вода. Пульпу титана после флотационной отмывки от частиц графита промывают раствором серной кислоты (40-60 г/л) и водой. Промывку проводят в пульсационной колонне с насадкой КРИМЗ $d = 400$ мм, $H = 12000$ мм. Раствор серной кислоты подают в среднюю часть колонны, а промывную обессоленную воду – в нижнюю часть пульсационной колонны. Выводимый из верхней части колонны раствор серной кислоты направляют в систему нейтрализации кислых растворов, а промытый порошок кремния подают в корыто барабанного вакуум-фильтра объемом 1 м³. На барабане вакуум-фильтра осадок титана подвергают дополнительной промывке паровым конденсатом и срезанию ножом в бункер вращающейся сушильной печи типа ВНД-6 ($d = 300$ мм, $l = 6000$ мм). Сушку осуществляют при температуре 80–120 °С в инертной среде (сухой аргон или азот). Высокоочищенный электролитический порошок титана затаривают в герметичные пластиковые канистры и направляют потребителю.

Пары воды и пыль титана из сушильной печи улавливают в скруббере из нержавеющей стали раствором гидрокарбоната аммония. Пульпу титана с гидрокарбонатом аммония возвращают в начало процесса на выщелачивание плава электролита из титанового порошка.

Извлечение основного компонента рутила в порошок высокоочищенного электролитического титана составляет не менее 99,5 % мас.

Себестоимость металлического порошка титана с чистотой не менее 99,99 % мас. по экспертной оценке специалистов не превышает 2,0 дол. США за 1 кг полученного порошка. Окупаемость фторидной технологии переработки рутила не превышает 1 года.

Высокоочищенный электролитический порошок титана практически не содержащий примесей кислорода и азота может быть использован в порошковой металлургии для изготовления различных изделий сложной конструкции, титановых труб и прутков различного диаметра, металлической полосы и фольги из титана при минимизации потерь титана в этом процессе.

6.2. Танталит-колумбитовые концентраты

Танталитовые и колумбитовые концентраты представляют собой большей частью весьма сложные комплексные соли ниобиевой и танталовой кислот. В них в различных сочетаниях содержится железо, марга-

нец, титан, олово, сурьма, вольфрам, торий, уран, кремний и некоторые другие примеси.

Танталитовые и колумбитовые концентраты более богаты по содержанию основных компонентов (сумма Ta_2O_5 и $Nb_2O_5 > 60,0$ % мас.), чем лопаритовые и пироклоровые концентраты.

Химический состав африканских танталитовых и колумбитовых концентратов (Нигерия) приведен в табл. 6.2.1.

Таблица 6.2.1

Химический состав танталитовых и колумбитовых концентратов

Наименование компонентов	Танталитовый концентрат, % мас.	Колумбитовый концентрат, % мас.
Ta_2O_5	26,4	8,3
Nb_2O_5	35,7	52,0
SiO_2	1,7	2,18
TiO_2	5,3	5,0
SnO_2	4,7	4,1
Sb_2O_3	0,1	0,0
WO_3	1,3	0,9
Fe_2O_3	16,1	17,0
MnO_2	8,3	10,1
ThO_2	0,284	0,558
U_3O_8	0,137	0,066

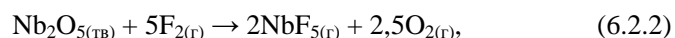
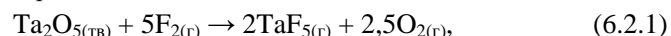
Танталит и колумбит – химически прочные минералы и, в отличие от лопарита и пироклора, практически не разлагаются минеральными кислотами, за исключением плавиковой кислоты. Поэтому для вскрытия танталитовых и колумбитовых концентратов применяют разложение плавиковой кислотой или сплавление со щелочью. Очищенные от примесей и разделенные соединения используют для получения химических соединений (Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , $TaCl_5$, $NbCl_5$, K_2TaF_7 и K_2NbF_7) или тантала и ниобия в виде металлов способами металлотермии или электролитического восстановления.

В настоящее время танталитовые и колумбитовые концентраты перерабатывают указанными выше способами по многостадийным, дорогим технологическим схемам с низкими выходами тантала и ниобия, с большим количеством сбросов химически вредных веществ в окружающую

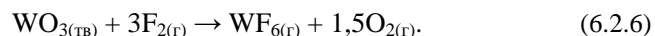
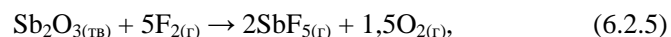
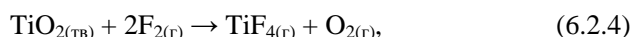
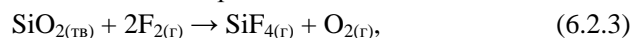
шую среду без извлечения всех других компонентов, содержащихся в исходных концентратах.

Авторами настоящей монографии разработан и предложен для использования в промышленной практике принципиально новый, экологически чистый, высокорентабельный способ переработки танталитовых и колумбитовых концентратов с использованием элементарного фтора.

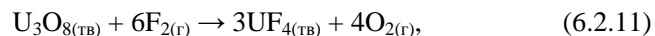
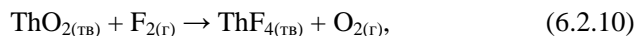
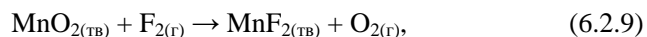
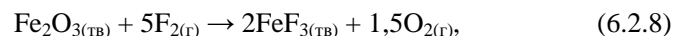
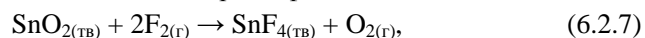
В основе предлагаемого фторидного способа переработки танталит-колумбитовых концентратов лежит способность основных компонентов – тантала и ниобия – образовывать высшие фториды – TaF_5 и NbF_5 , обладающие высокой летучестью при относительно невысокой температуре (температуры кипения TaF_5 и NbF_5 составляют 229,2 °С и 234,5 °С соответственно) по реакциям:



На стадии фторирования танталит-колумбитовых концентратов элементарным фтором часть примесей переходит в газовую фазу вместе с пентафторидами тантала и ниобия по реакциям:



Остальные примеси танталит-колумбитовых концентратов фторируются по уравнениям и остаются в твердой фазе:



Термодинамическими расчетами установлено, что реакции (6.2.1)-(6.2.11) являются необратимыми и протекают с высоким выходом продуктов – фторидов элементов и кислорода при температуре более 200 °С. Кинетическими исследованиями показано, что за счет большого выделения тепла реакции фторирования оксидов различных элементов являются автогенными и для их осуществления не требуется подвода тепла из внешней среды.

Фторидный способ состоит в обработке высушенных и измельченных порошков (размер частиц 100 – 150 мкм) танталит-колумбитовых концентратов оборотным (из собственного рецикла) элементарным фтором, разделении фторидов и их электролитической переработке. Процесс фторирования концентратов осуществляют в 2-е стадии:

– на 1-ой стадии – в пламенном реакторе 4 при $t \geq 2000$ °С с 10-15 % мас. избытком элементарного фтора относительно стехиометрически необходимого количества по реакциям (6.2.1)-(6.2.11);

– на 2-ой стадии – в противоточном реакторе 2 при $t > 350$ °С с избытком твердой фазы танталит-колумбитовых концентратов.

Аппаратурно-технологическая схема фторирования танталит-колумбитовых концентратов элементарным фтором приведена на рис. 6.2.1.

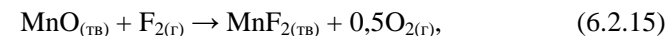
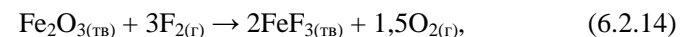
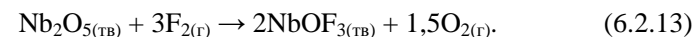
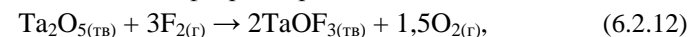
Исходные танталит-колумбитовые концентраты загружают из бункера 1 в противоточный реактор 2 на 2-ую стадию фторирования. Твердую фазу, состоящую из частично профторированных оксидов тантала и ниобия и избытка танталит-колумбитовых концентратов, собирают в бункерах 3 и подают на 1-ую стадию фторирования в пламенный реактор 4 на фторирование оборотным элементарным фтором.

Нелетучие фториды (фторидный огарок), выгружают из шнекового реактора 5 в контейнер 6, выводят из технологического процесса для использования в черной и цветной металлургии в качестве фторидного флюса, не содержащего фосфора и серы.

Газовую смесь летучих фторидов и пыли, выходящую из расширителя 7, предназначенного для снижения скорости газового потока и выделения пыли, фильтруют при 300 °С на пористом керамическом фильтре 8. Твердый порошок с фильтрующими элементами отдувают обратным током азота в контейнер 9. Отфильтрованную газовую смесь направляют на конденсацию в десублиматор 10. Десублиматор состоит из корпуса и охлаждаемых водой труб (трубки Фильда). Сконденсированные фториды тантала, ниобия, титана, сурьмы и вольфрама сбрасывают с трубок Фильда в контейнер 11, подавая в часть трубок горячую воду или пар. Эту смесь фторидов направляют для очистки от примесей и разделения ректификационным методом на индивидуальные вещества – пентафториды тантала и ниобия.

Несконденсированную газовую смесь, состоящую из избытка элементарного фтора с 1-ой стадии фторирования, тетрафторида кремния и кислорода направляют на 2-ую стадию фторирования в реактор 2. В него противотоком подают твердую фазу – исходный порошок танталит-колумбитовых концентратов.

В противоточном реакторе 2 происходит практически полное улавливание избытка элементарного фтора по реакциям:



Газовую смесь тетрафторида кремния с кислородом на выходе из реактора 2 после фильтрации на керамическом фильтре 8 направляют на приготовление электролита в расплав эвтектики фторидных солей LiF-KF-NaF. При насыщении расплава эвтектики до 2-4 % мас. SiF₄ его направляют в отделение электролиза для получения на катоде электролитически чистого кремния, а на аноде элементарного фтора.

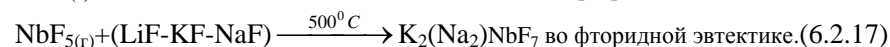
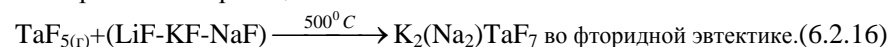
Аппаратурно-технологическая схема электролитического получения порошков тантала и ниобия из их пентафторидов представлена на рис. 6.2.2.

Пентафториды тантала и ниобия отделяют от примесей – тетрафторида титана, пентафторида сурьмы и гексафторида вольфрама методом ректификации на 2-х ступенях. На 1-ой ступени отделяют фториды примесей, температура кипения которых ниже, чем у TaF₅ и NbF₅, например пентафторид сурьмы и гексафторид вольфрама. На 2-ой ступени ректификации отделяют TaF₅ и NbF₅ от менее летучих примесей, например от тетрафторида титана. После отделения низко- и высококипящих примесей TaF₅ и NbF₅ разделяют ректификационным или центробежным методами на индивидуальные вещества.

Исходную смесь фторидов металлов направляют в ректификационную колонну 1, в которой отделяют пентафторид сурьмы и гексафторид вольфрама от пентафторидов тантала и ниобия и менее летучих фторидов примесей, например TiF₄. Выделенные SbF₅ и WF₆ направляют на электролитическое получение порошков сурьмы и вольфрама.

Пентафториды тантала и ниобия, а также менее летучие фториды примесей подают в ректификационную колонну 2, где отделяют смесь пентафторидов тантала и ниобия от тетрафторида титана. TiF₄ направляют на электролитическое получение порошка титана. Смесь пентафторидов тантала и ниобия подают в ректификационную колонну 3 или каскад газовых центрифуг для получения индивидуальных фторидов тантала и ниобия.

Разделенные TaF₅ и NbF₅ выводят в реакторы 4 для приготовления электролитов по реакциям:



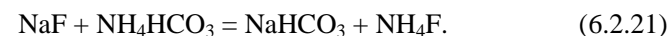
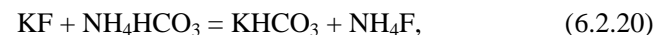
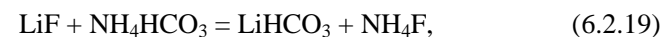
Полученные тантал- ниобийсодержащие электролиты направляют в электролизеры 6, в которых на жидком цинковом катоде выделяют электролитически чистые порошки тантала и ниобия, а на аноде – элементный фтор. Электролитические порошки тантала и ниобия выводят из электролизеров с частью электролита.

Порошки тантала и ниобия в расплаве электролита отфильтровывают на проволочных фильтрах 7 или на специальных центрифугах и промывают от остатков электролита.

Принципиальная технологическая схема отмывки порошков тантала и ниобия приведена на рис. 6.2.3.

Отфильтрованные порошки тантала и ниобия (размер частиц < 100 мкм) с остатками электролита выщелачивают раствором гидрокарбоната аммония (NH₄HCO₃) при температуре 60-80 °С и соотношении Т:Ж = 1:10.

В процессе выщелачивания протекают реакции:



При этом слабо растворимые фторидные соли электролитов переходят в хорошо растворимые гидрокарбонатные соединения, фтораммонийные комплексы тантала и ниобия и фторид аммония. Эти растворы декантируют, направляют на термическое обезвоживание с получением порошков электролитов и возвращают в процесс электролиза.

Пульпу порошков тантала (ниобия), каждого по отдельности, направляют на флотационную отмывку от частиц графита, попадающих в порошки с графитового анода электролизера. Отмывку проводят во флотационной машине ФМР-10М конструкции Новосибирского механического завода “Труд”. Для флотации используют вспениватель КЭТГОЛ ТУ 38.48424318-04-2000 (отход производства 2 этилгексанола) и дизельное топливо – 12 л на 1 т тантала (ниобия), остальное – обессоленная вода. Пульпу тантала (ниобия) после флотационной отмывки от частиц графита промывают смесью неорганических кислот (40-60 г/л H₂SO₄ и 0,1 М HF) и водой.

Промывку проводят в пульсационной колонне с насадкой КРИМЗ $d = 400$ мм, $H = 12000$ мм. Смесь неорганических кислот подают в среднюю часть колонны, а промывную обессоленную воду – в нижнюю часть пульсационной колонны. Выводимый из верхней части пульсационной колонны раствор смеси неорганических кислот направляют в систему нейтрализации кислых растворов, а промытые порошки тантала (ниобия) подают на барабанный вакуум-фильтр объемом 1 м^3 .

На барабане вакуум-фильтра осадки тантала (ниобия) подвергают дополнительной промывке паровым конденсатом и срезанию ножом в бункер вращающейся сушильной печи типа ВНД-6 ($d = 300$ мм, $l = 6000$ мм). Сушку осуществляют при температуре $80\text{--}120$ °С в инертной среде (сухой аргон или азот). Высокочистые электролитические порошки тантала (ниобия) затаривают в герметичные пластиковые канистры и направляют потребителю.

Пары воды и пыль тантала (ниобия) из сушильной печи улавливают в скруббере из нержавеющей стали раствором гидрокарбоната аммония. Пульпу тантала (ниобия) с гидрокарбонатом аммония возвращают в начало процесса на выщелачивание плава электролита из порошков тантала (ниобия).

Элементный фтор, выделившийся на графитовых анодах электролизеров 6, направляют на фторирование танталит-колумбитовых концентратов в пламенный реактор.

Фторидный огарок пламенного реактора, состоящий из нелетучих фторидов примесей железа, олова и марганца, является радиоактивным веществом, поскольку он загрязнен нелетучими фторидами радиоактивных элементов тория и урана, а также фторидами продуктов их распада.

Фториды железа, олова и марганца отмывают горячей подкисленной водой или раствором гидрокарбоната аммония, отфильтровывают на барабанном фильтре от нерастворимых фторидов радиоактивных элементов. Эти растворы термически разлагают в факельном реакторе при сжигании пропан-бутановой смеси. Образовавшиеся порошки фторидов железа, олова и марганца направляют на использование в металлургии в качестве не содержащих фосфора и серы фторидных флюсов.

Отфильтрованные на барабанном вакуум-фильтре нерастворимые фториды радиоактивных элементов (ThF_4 и UF_4) сушат во вращающейся электрической печи, затаривают в герметичные контейнеры и хранят в специальных хранилищах. Количество отмытых нерастворимых в воде остатков радиоактивных элементов не превышает 1 % мас. от перерабо-

тантных танталит-колумбитовых концентратов, поэтому не представляет сложной инженерной задачи при обращении с ними.

Фторидная технология переработки танталит-колумбитовых концентратов обеспечивает получение товарной продукции в виде высокочистых электролитических порошков тантала и ниобия ($\geq 99,99$ % мас.), а также вспомогательной товарной продукции в виде поликристаллического полупроводникового кремния, электролитических порошков вольфрама, сурьмы, титана и высококачественных фторидных флюсов, не содержащих фосфора и серы.

Сведения о переработке танталит-колумбитовых концентратов с использованием элементного фтора в научной литературе в настоящее время отсутствуют, хотя процессы фторирования оксидных концентратов хорошо отработаны и применяются в ядерном топливном цикле как в России, так и в США, Великобритании, Франции, Германии и др. странах. Аналогичные процессы электролитического восстановления металлов в расплаве фторидных солей широко используются в промышленности при производстве циркония, алюминия и других металлов.

По экспертной оценке специалистов стоимость передела танталит-колумбитовых концентратов предлагаемым фторидным способом не превышает 10 \$/кг тантала (ниобия). Это связано с тем, что основной реагент – элементный фтор используется в собственном рецикле многократно. Фторидная технология практически безреагентна, исключает сброс в окружающую среду твердых, жидких и газообразных отходов. При переработке извлекаются в товарную продукцию в виде высокочистых металлов практически все компоненты, содержащиеся в танталит-колумбитовых концентратах.

6.3. Вольфрамитовые и шеелитовые концентраты

Вольфрам – малораспространенный в земной коре элемент. Его вековой кларк составляет $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. В природе металл в самородном состоянии не встречается. Найдено около 15 различных минералов вольфрама. Большая часть из них представляет собой вольфраматы – соли вольфрамовой кислоты. Практическое значение имеют только минералы группы вольфрамита и шеелита.

Вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ представляет собой изоморфную смесь (твердый раствор) вольфрамата железа (FeWO_4) и вольфрамата марганца (MnWO_4) . У этих солей однотипная кристаллическая решетка с близкими параметрами, поэтому они кристаллизуются совместно, причем

атомы железа и марганца взаимозамещаются в узлах решетки. В том случае, когда вольфрамата марганца меньше 20 % мас., т. е. преобладает вольфрамат железа, минерал называется **ферберитом**, а в случае, когда вольфрамат марганца преобладает (более 80 % мас.) – **гюбнеритом**. Смеси, лежащие по составу между этими пределами, называются **вольфрамитами**. Минералы группы **вольфрамита** окрашены в черный, коричневый или красновато-коричневый цвета и обладают высокой плотностью $7,1 - 7,9$ г/см³. Твердость по минералогической шкале 5 – 5,55. Содержание WO_3 в минерале колеблется в пределах 76,3 – 76,6 % мас. Вольфрамит обладает слабыми магнитными свойствами.

Шеелит CaWO_4 представляет собой почти чистый вольфрамат кальция. Цвет минерала белый, желтый, серый или бурый в зависимости от состава примесей. Плотность шеелита $5,9 - 6,1$ г/см³, твердость 4,5 – 5,0. Шеелит часто содержит примесь **повелита** CaMoO_4 . При облучении ультрафиолетовыми лучами шеелит флуоресцирует сине-голубым светом. При содержании молибдена более 1 % мас. флуоресценция приобретает желтую окраску. Шеелит – немагнитный материал.

К другим минералам вольфрама, не имеющим промышленного значения, относятся: тунгстит, или вольфрамовая охра $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, купротунгстит $\text{CuWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, штольцит PbWO_4 , гиллагит $3\text{PbWO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$, ферритунгстит $\text{Fe}_2\text{WO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тунгстенит WS_2 .

Вольфрамовые руды обычно бедны по содержанию вольфрама. Наиболее богатые из них содержат 0,5 – 2,0 % мас. WO_3 . Вместе с минералами вольфрама в рудах встречаются молибденит, касситерит, пирит, арсенопирит, халькопирит и другие минералы. По минералогическому составу различают два типа месторождений – вольфрамитовые и шеелитовые, а по форме рудных образований – жильный и контактовый типы.

В жильных месторождениях вольфрамовые минералы большей частью залегают в кварцевых жилах небольшой мощности (0,3 – 1,0 м). Содержание WO_3 в рудах этого типа колеблется от 0,4 до 2,0 % мас.

Контактный тип месторождений связан с зонами контакта гранитных пород с известняками. Характерны залежи шеелитового скарна (окварцованные известняки).

Часто вместе с шеелитом присутствуют минералы молибдена – молибденит (MoS_2) и повелит (CaMoO_4) . Руды этого типа распространены в странах СНГ, США и Канаде.

Производителями вольфрамовых концентратов являются Китай, США, Австралия, Боливия, Португалия и некоторые другие страны. В странах СНГ эксплуатируются или эксплуатировались месторождения в ряде районов Урала, Алтая, Кавказа, Забайкалья, Дальнего Востока и Средней Азии.

Стандартные концентраты, состав которых приведен в табл. 6.3.1, содержат 55 – 60 % мас. WO_3 , лимитируемое количество примесей, остальные компоненты (до 100 % мас.) – оксиды железа и марганца.

Основной продукт непосредственной переработки вольфрамовых концентратов (помимо ферровольфрама, выплавляемого для нужд черной металлургии) – *триоксид вольфрама WO_3* . Он служит исходным материалом для производства вольфрама и карбида вольфрама – главной составляющей твердых сплавов.

В промышленности применяют несколько способов переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов. Выбор того или иного способа зависит от типа сырья, масштабов производства, технических требований к чистоте триоксида вольфрама и его физическим качествам (величины частиц порошка) и ряда конкретных условий, определяющих стоимость переработки сырья. Производственные схемы переработки вольфрамовых концентратов можно подразделить в зависимости от принятого способа вскрытия:

1. Концентраты спекают или сплавляют с содой с последующим выщелачиванием продукта водой или обрабатывают водными растворами соды в автоклавах. Иногда вольфрамитовые концентраты разлагают водными растворами гидроксида натрия.

2. Концентраты разлагают кислотами, например, соляной кислотой.

3. Разложение шеелитовых концентратов проводят растворами фторида натрия в автоклавах.

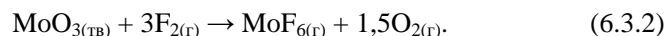
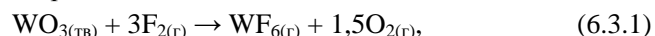
Все вышеуказанные схемы переработки многопередельны, низкопроизводительны, имеют низкий прямой выход вольфрама (от концентрата до порошка вольфрама не более 90 % мас.) и высокую себестоимость товарной продукции, требуют применения большого количества реагентов и, как следствие, приводят к большим сбросам химически вредных веществ в окружающую среду.

Авторами настоящей монографии разработан и предложен для использования при создании промышленного производства по переработке вольфрамитовых и шеелитовых концентратов с выпуском высокочистых порошков вольфрама и молибдена, принципиально новый

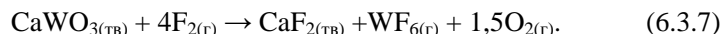
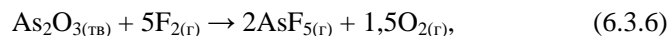
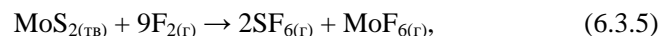
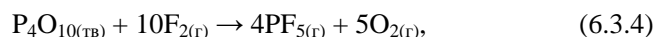
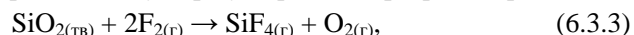
экологически чистый, высокорентабельный способ с использованием самого реакционноспособного окислителя – элементного фтора.

В основе предлагаемого способа переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов с использованием элементного фтора лежит способность основного компонента вольфрама и примеси молибдена образовывать высшие фториды – гексафториды вольфрама и молибдена (WF_6 и MoF_6), обладающие высокой летучестью при невысокой температуре. Температуры кипения WF_6 и MoF_6 составляют всего лишь 17,3 °С и 33,9 °С соответственно.

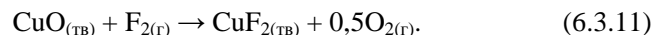
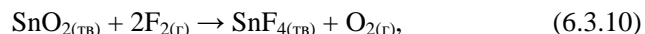
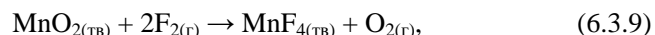
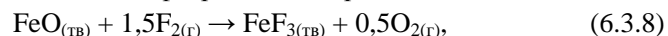
При обработке вольфрамитовых и шеелитовых концентратов элементным фтором, как и при фторировании танталит-колумбитовых концентратов, протекают реакции:



Кроме гексафторидов вольфрама и молибдена на стадии фторирования элементным фтором в газовую фазу переходят фториды примесей:



Остальные примеси вольфрамитовых и шеелитовых концентратов при фторировании элементным фтором образуют нелетучие фториды и выводятся из процесса в виде фторидного огарка:



Предлагаемый фторидный способ заключается в обработке высушенных и измельченных порошков вольфрамитовых или шеелитовых концентратов (< 0,1 мас. H_2O , крупность частиц 100-150 мкм) оборотным (из собственного рецикла) элементным фтором, выводе из процесса 166нелетучих фторидов, очистке гексафторида вольфрама от части примесей в виде летучих фторидов на стадии конденсации WF_6 и MoF_6 ,

глубокой ректификационной очистке от всех примесей и разделении WF_6 и MoF_6 на индивидуальные вещества и их электролитической переработке.

Аппаратурно-технологическая схема фторирования вольфрамитовых и шеелитовых концентратов элементным фтором приведена на рис. 6.3.1.

Фторирование вольфрамитовых и шеелитовых концентратов осуществляют в 2-е стадии:

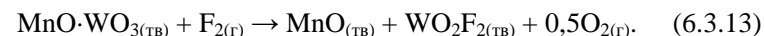
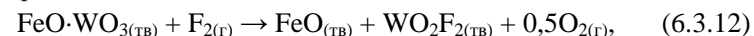
– на 1-ой стадии в пламенном реакторе 4 при температуре более 2000 °С с 10-15 % мас. избытком элементного фтора относительно стехиометрически необходимого по реакциям (6.3.1)-(6.3.9) количества;

– на 2-ой стадии – в газозвеси противоточного реактора 2 при 350 °С в избытке исходных оксидных концентратов.

В пламенном реакторе 4 образуются летучие и нелетучие фториды элементов, кислорода по реакциям (6.3.1)-(6.3.11) и происходит отделение газовой смеси от твердых нелетучих фторидов примесей.

Эти нелетучие фториды выводят из технологического процесса для использования в черной и цветной металлургии в качестве фторидных флюсов, не содержащих фосфора и серы.

Летучие фториды и кислород фильтруют при 100-120 °С на металло-керамическом фильтре 8. Отфильтрованную от пыли газовую смесь десублимируют в конденсаторе 10 с выведением твердых гексафторидов вольфрама и молибдена в контейнер 11 для последующей ректификационной очистки от примесей и разделения на индивидуальные вещества. Газовую смесь после десублимации направляют в противоточный реактор 2 для улавливания избытка элементного фтора с 1-ой стадии фторирования по реакциям:



Пылегазовую смесь на выходе из реактора 2 фильтруют на металло-керамическом фильтре 8 с выделением пыли в контейнере 9. Очищенную газовую фазу, состоящую из фторидов кремния, фосфора, серы, мышьяка и элементного кислорода направляют на переработку с целью извлечения этих компонентов.

Аппаратурно-технологическая схема электролитического получения порошков вольфрама и молибдена приведена на рис. 6.3.2.

Исходную газовую смесь, состоящую из гексафторидов вольфрама, молибдена и фторидов легколетучих примесей (SiF_4 , PF_5 , SF_6 , AsF_5) подают на очистку в ректификационную колонну 1. Указанные легколетучие фториды, выделенные на 1-ой ступени ректификации, подсоединяют к газовой смеси, выходящей из противоточного реактора улавливания фтора 2.

Гексафториды вольфрама и молибдена подают для разделения на индивидуальные вещества в ректификационную колонну 2. Более летучий гексафторид вольфрама концентрируется в верхней, а менее летучий гексафторид молибдена – в нижней части колонны. Разделенные на индивидуальные вещества гексафториды вольфрама и молибдена испаряют и каждый по отдельности направляют на приготовление электролитов в реакторе 3 путем поглощения их расплавом эвтектики фторидных солей (LiF-KF-NaF) по реакциям:

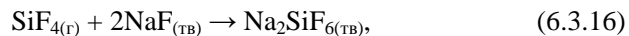


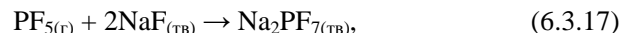
Полученные расплавы электролитов (с насыщением 2-4 % мас. WF_6 или MoF_6) направляют в электролизеры с жидким цинковым катодом 5 для электролитического выделения на катоде высокочистых порошков вольфрама и молибдена, а на аноде – элементного фтора. Электролитические порошки вольфрама и молибдена выводят из электролизеров в смеси с расплавом электролита или цинка, подвергают фильтрации на проволочном фильтре 6 или специальной центрифуге. Металлические порошки вольфрама и молибдена отмывают от остатков электролита методом, описанным в разделе 6.2 (рис. 6.2.3) или вакуумной термической отгонкой цинка.

Элементный фтор, выделяющийся в процессе электролиза на аноде, возвращают на фторирование вольфрамитовых и шеелитовых концентратов в пламенный реактор.

Газовую смесь со 2-ой стадии фторирования, состоящую из фторидов примесей вольфрамитовых и шеелитовых концентратов (SiF_4 , PF_5 , SF_6 , AsF_5) и элементного кислорода подают в сорбционную колонну с таблетированным фторидом натрия. Аппаратурно-технологическая схема очистки и переработки фторидов примесей вольфрамитовых и шеелитовых концентратов представлена на рис. 6.3.3.

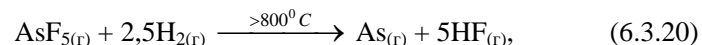
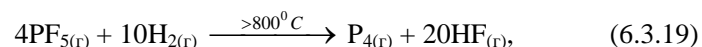
Фториды кремния, фосфора и мышьяка сорбируются в колонне 1 на фториде натрия при $100\text{ }^\circ\text{C}$ по реакциям:





Элементный кислород и гексафторид серы не сорбируются на фториде натрия и остаются в газовой фазе. Эту газовую смесь разделяют на индивидуальные вещества ректификационным способом в ректификационной колонне 2. Разделенные на индивидуальные вещества элементный кислород и гексафторид серы являются товарными продуктами.

Десорбцию фторидов кремния, фосфора и мышьяка с сорбента – таблетированного фторида натрия проводят термически при 400-600 °С. Выделенную в процессе десорбции газовую смесь восстанавливают водородом в реакторе 3 “кипящего” слоя с инертным материалом по реакциям:



Процесс восстановления фторидов проводят при температуре не менее 800 °С.

В указанных условиях тетрафторид кремния водородом не восстанавливается. При ступенчатой конденсации в конденсаторах 4, 5 и 6 из газовой смеси выделяют индивидуальные вещества – порошки мышьяка, фосфора и безводный фтороводород в виде жидкости. Непрореагировавший тетрафторид кремния направляют на переработку и получение полупроводникового поликристаллического кремния описанным в разделе 6.2 способом. Возможны также другие способы переработки фторидов фосфора и мышьяка.

Предлагаемая фторидная технология переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов исключает сброс твердых, жидких и газообразных химически вредных веществ в окружающую среду, обеспечивает выпуск наукоемкой товарной продукции в виде электролитически чистых порошков вольфрама и молибдена, позволяет комплексно извлекать все примеси в виде индивидуальных товарных продуктов, является практически безреагентной, имеет низкую себестоимость переработки исходного сырья. По экспертным оценкам специалистов себестоимость переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов составляет 6-8 \$/кг вольфрама или молибдена.

6.4 Природные кварцевые пески и кварциты

Ранее в рамках настоящего учебного пособия рассмотрены вопросы фторирования диоксида кремния (SiO_2), содержащегося в виде примеси в ильменитовых шлаках и лопаритовых, рутиловых, танталит-колумбитовых, вольфрамитовых и шеелитовых концентратах.

Однако представляет интерес целевая переработка природных кварцевых песков и природных кварцитов фторидным способом с получением высокочистого полупроводникового поликристаллического кремния.

Россия надежно обеспечена кварцевыми песками высокого качества и природными кварцитами для промышленного производства технического (металлургического) кремния. В настоящее время на Иркутском, Братском и Уральском алюминиевых заводах в производстве технического кремния эффективно используются кварциты Черемшанского месторождения (Бурятия) и кварциты горы Караульной (Челябинская обл.). Разработаны усовершенствованные технологии обогащения кварцевого песка Лужского (Ленинградская обл.), Туганского (Томская обл.), Тарского (Омская обл.) и других месторождений России.

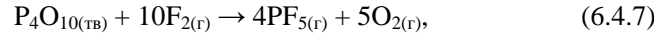
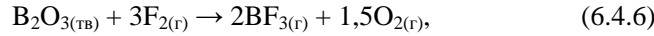
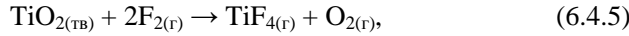
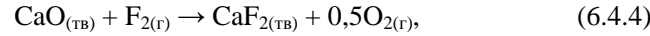
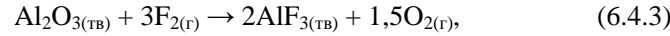
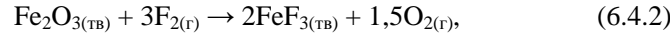
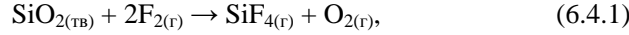
В табл. 6.4.1 приведен химический состав кварцевого песка Тарского месторождения и природного кварцита Черемшанского месторождения.

Таблица 6.4.1
Химический состав кварцевого песка Тарского и кварцита Черемшанского месторождений

Вещество	Содержание, % мас.	
	Тарское месторождение	Черемшанское месторождение
SiO_2	97,96 – 98,24	основа
Fe_2O_3	0,03 – 0,29	0,028
Al_2O_3	0,66 – 0,9	0,122
CaO	0,11	0,079
TiO_2	0,16 – 0,20	0,006
B	≤ 10 ppm	≤ 1 ppm

Для их переработки нами разработана принципиально новая технология с использованием в качестве основного реагента элементарного фтора. Основная товарная продукция, получаемая при осуществлении этой технологии – порошкообразный или плавленый *полупроводниковый полукристаллический кремний (ППК)*.

Сущность предлагаемого способа заключается в двустадийной обработке исходных природных кварцевых песков или кварцитов обратным элементарным фтором по реакциям:



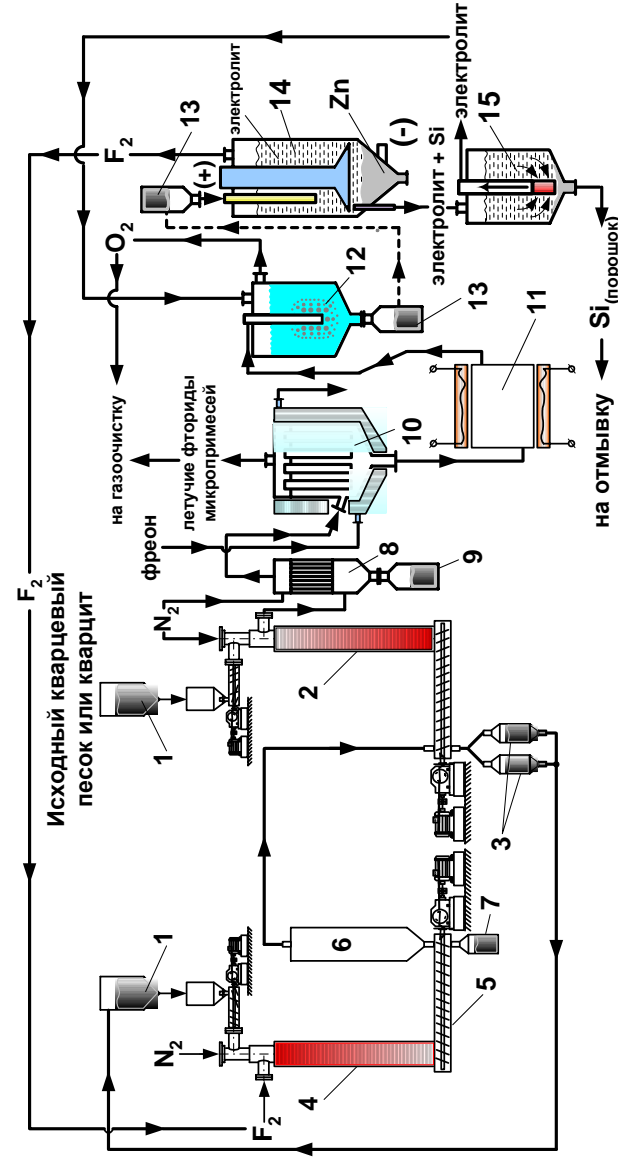
с последующим выделением, очисткой тетрафторида кремния и его электролитическим восстановлением в расплаве эвтектики фторидных солей щелочных металлов.

Аппаратурно-технологическая схема переработки природных кварцевых песков или кварцитов представлена на рис. 6.4.1.

Высушенные и измельченные природные кварцевые пески или кварциты с содержанием влаги $\leq 0,1$ % мас. и гранулометрическим составом частиц ≤ 100 мкм из контейнера 1 шнеком подают в противоточный реактор 2, в котором в избытке твердой фазы проводят улавливание избытка фтора с 1-ой стадии фторирования. Избыток твердой фазы собирают в бункерах 3 и направляют на 1-ую стадию фторирования в пламенный реактор 2 в 10-15 % об. избытке обратного элементарного фтора.

Реакции фторирования (6.4.1)-(6.4.7) протекают с большим выделением тепла, поэтому при смешивании указанных реагентов в пламенном реакторе самопроизвольно вспыхивает факел, температура в котором превышает 2000 °С. Для отвода тепла стенки пламенного реактора охлаждают водой. Температура стенок пламенного реактора не превышает 150 °С. В пламенном реакторе и расширителе 6 отделяются твердые нелетучие фториды примесей (FeF_3 , AlF_3 , CaF_2) и непрореагировавшие оксиды исходного сырья.

Эти вещества, называемые фторидным огарком, с помощью горизонтального шнекового реактора 5 выгружают в контейнер 7. Фторидный



1 - контейнер с исходным сырьем; 2 - противоточный реактор улавливания избытка F_2 ; 3 - бункеры сбора твердой фазы; 4 - пламенный реактор; 5 - шнековый реактор выгрузки фторидного огарка; 6 - расширитель; 7 - контейнер сбора фторидного огарка; 8 - фильтр-отделения пыли; 9 - контейнер сбора пыли; 10 - фильтр-охладитель; 11 - нагреватель SiF_4 ; 12 - реактор приготовления электролита; 13 - емкость с электролитом; 14 - электролизер; 15 - проволочный фильтр отделения порошка Si от электролита;

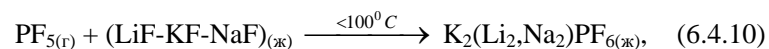
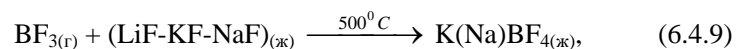
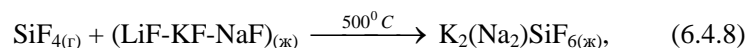
Рис.6.4.1 Аппаратурно-технологическая схема переработки кварцевых песков или кварцитов элементарным фтором

огарок направляют в виде товарной продукции для использования в черной и цветной металлургии в качестве флюсов, не содержащих фосфора и серы.

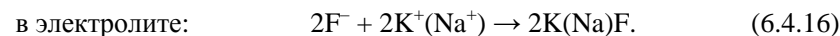
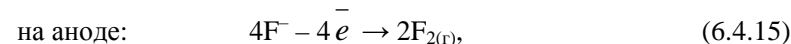
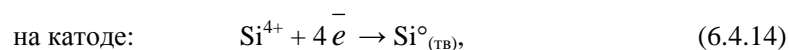
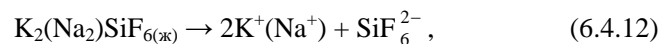
Газовую смесь, состоящую из летучих фторидов кремния, титана, бора и фосфора, образовавшихся по реакциям (6.4.1, 6.4.5-6.4.7), а также избыточный фтор и выделившийся кислород подают в противоточный реактор 2 для улавливания избытка элементарного фтора.

Очищенную от избытка фтора газовую смесь фильтруют при 100-120°C на пористом металлокерамическом фильтре 8 со сбросом отфильтрованной пыли в контейнер 9. Твердую фазу из контейнера 9 подсоединяют к фторидному огарку пламенного реактора. Газовую смесь на выходе из металлокерамического фильтра охлаждают в фильтре-охладителе 10 до температуры минус 60 °С, при которой в твердую фазу выделяются фториды микропримесей, содержащиеся в исходном сырье. Эти фториды отфильтровывают на пористом фильтре-охладителе тонкой очистки 10 и выводят из технологической схемы.

Очищенную газовую смесь, состоящую из тетрафторида кремния, элементарного кислорода, микроколичеств фторидов бора и фосфора (BF₃ и PF₅) нагревают в нагревателе 11 и направляют в реактор 12 приготовления расплава электролита в эвтектике фторидных солей элементов (LiF-KF-NaF) по реакциям:



При насыщении расплава эвтектики фторидных солей щелочных элементов до 2,0-4,0 % мас. по тетрафториду кремния ее сливают в емкость 13 и электролит направляют на электролитическое восстановление кремния в электролизер 14. В электролизере протекают реакции с выделением кремния и элементарного фтора:



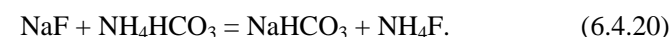
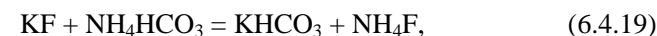
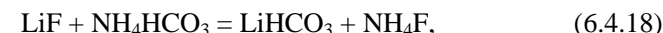
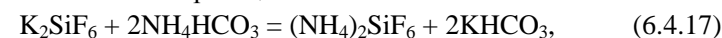
Выделившийся на катоде элементарный кремний выводят из электролизера в виде порошка в смеси с расплавом электролита.

Анодный газ, состоящий из элементарного фтора, возвращают на 1-ую стадию фторирования исходных кварцевых песков или кварцитов.

Расплав электролита с порошком кремния фильтруют на проволочном фильтре 15 или специальной центрифуге. Электролит возвращают на повторное использование в реактор 12.

Принципиальная технологическая схема выделения порошка кремния представлена на рис. 6.4.2.

Отфильтрованный порошок кремния отмывают от остатков электролита раствором гидрокарбоната аммония при температуре 60-80 °С и соотношении Т:Ж = 1:10 по реакциям:



При этом слабо растворимые фторидные соли электролитов переходят в хорошо растворимые гидрокарбонатные соединения, фтораммонийные комплексы кремния и фторид аммония. Эти растворы декантируют, направляют на термическое обезвоживание с получением порошков электролитов и возвращают в процесс электролиза.

Пульпу порошка кремния направляют на флотационную отмывку от частиц графита, попадающих в порошок с графитового анода электролизера. Отмывку проводят во флотационной машине ФМР-10М конструкции Новосибирского механического завода "Труд". В качестве флотационных реагентов используют вспениватель КЭТГОЛ ТУ 38.48424318-04-2000 (отход производства 2 этилгексанола) и дизельное топливо в количестве 12 л на 1 т кремния, остальное – обессоленный конденсат. Пульпу кремния после флотационной отмывки от углерода промывают смесью неорганических кислот (40-60 г/л H₂SO₄ и 0,1 М HF) и водой.

Промывку проводят в пульсационной колонне с насадкой КРИМЗ $d = 400$ мм, $H = 12000$ мм. Смесь неорганических кислот подают в среднюю часть пульсационной колонны, а промывной обессоленный конденсат – в нижнюю часть колонны. При промывке кремниевого порошка в смеси неорганических кислот (40-60 г/л H_2SO_4 и 0,1 М HF) происходит травление поверхности частиц и удаление с их поверхности следов диоксида кремния. Выводимый из верхней части колонны раствор смеси неорганических кислот направляют в систему нейтрализации кислых растворов, а промытый порошок кремния подают на барабанный вакуум-фильтр объемом 1 м³.

На барабане вакуум-фильтра осадок кремния подвергают дополнительной промывке обессоленным конденсатом и срезают ножом в бункер вращающейся сушильной печи типа ВНД-6 ($d = 300$ мм, $l = 6000$ мм).

Сушку осуществляют при температуре 80-120 °С в инертной среде (сухой аргон или азот). Высокочистый протравленный порошок кремния затаривают в герметичные пластиковые канистры и направляют потребителю.

Пары воды и пыль кремния из сушильной печи улавливают в скруббере из нержавеющей стали раствором гидрокарбоната аммония.

Пульпу кремния с гидрокарбонатом аммония возвращают в начало процесса на выщелачивание плава электролита из порошка кремния.

Химический состав протравленного в смеси неорганических кислот (40-60 г/л H_2SO_4 и 0,1 М HF) и высушенного в инертной среде порошка кремния приведен в табл. 6.4.2.

Как видно из табл. 6.4.2 полученный по фторидной технологии кремний является высокочистым веществом и может быть использован в качестве исходного материала для изготовления силовых полупроводниковых приборов и фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в солнечной энергетике.

Протравленный от следов диоксида кремния порошок или переплавленный в кварцевых ампулах ППК используют в установках выращивания монокристаллического полупроводникового кремния (МПК). При переплавке порошка кремния в кварцевых ампулах в определенных режимах охлаждения плавленного ППК может быть получен текстурированный полупроводниковый кремний, так называемый мультикремний, который используют при изготовлении фотоэлектропреобразователей без проведения процесса выращивания монокристаллов кремния.

Таблица 6.4.2
**Состав порошка полупроводникового
 поликристаллического кремния**

Наименование параметра	Значение, ат·см ³
Общее содержание примесей	$2,0 \cdot 10^{17}$
алюминий	$2,0 \cdot 10^{16}$
фосфор	$1,0 \cdot 10^{14}$
бор	$1,0 \cdot 10^{14}$
углерод	$1,0 \cdot 10^{15}$

Указанный кремниевый порошок можно также использовать для вытяжки тонкой кремниевой ленты для производства ФЭП.

Предлагаемая фторидная технология переработки природных кварцевых песков или кварцитов, в отличие от широко используемой в промышленности хлоридной технологии производства ППК из металлургического кремния, исключает сброс твердых, жидких и газообразных химически вредных веществ в окружающую среду, является практически безреагентной, имеет низкую себестоимость переработки дешевого исходного сырья. По экспертным оценкам специалистов себестоимость переработки природных кварцевых песков или кварцитов составляет не более 3-5 \$/кг ППК.

6.5. Борный ангидрид

Содержание бора в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-3}$ % мас., в воде океанов – 4,6 мг/л. В свободном виде в природе бор не встречается. Важнейшие минералы – *бура* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *кернит* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Разведанные мировые запасы бора около 100 млн. т.

Бор получают разложением буры или кернита серной кислотой при 100 °С. Нерастворимый осадок отфильтровывают, фильтрат охлаждают до 15 °С, при этом выпадают кристаллы борной кислоты H_3BO_3 ; кислоту обезвоживают при температуре около 235 °С с образованием борного ангидрида B_2O_3 . В промышленном масштабе получают аморфный бор восстановлением борного ангидрида B_2O_3 металлотермическим способом с использованием в качестве восстановителя металлов – магния, натрия, кальция, цинка, калия или железа. На практике, как правило, используют магниетермию:



Продукты реакции (6.5.1) отмывают от борного ангидрида, избытка восстановителя и оксида магния.

Главным недостатком указанного способа, используемого в качестве основного в промышленном масштабе, является низкое содержание основного вещества – бора в товарной продукции. В частности, в боре после отмывки остаются значительные количества растворимых и нерастворимых примесей, образующихся при металлотермическом восстановлении борного ангидрида. Так, одна из лучших западных фирм по производству бора и его соединений немецкая фирма “H.Stark” выпускает бор трех категорий, в которых содержание основного вещества – бора составляет всего лишь 95,0; 92,0 и 88,0 % мас. соответственно. В связи с этим физико-механические свойства изделий из бора или его соединений указанной чистоты и изделия из нитрида, карбида бора, боридов металлов, полупроводниковые свойства фосфидов (BP , B_5P) и арсенидов (BAs , B_6As) резко ухудшается. Описанные в литературе способы получения высокочистого бора:

- восстановлением трихлорида бора (BCl_3) водородом;
- синтезом гидридов бора, в основном B_2H_6 , и их термическим разложением при 1000-1500 °С;
- синтезом триборида бора (BBr_3) и его разложением на танталовой или вольфрамовой нитях около 1300 °С в присутствии водорода;
- зонной плавкой или вытягиванием монокристаллов из расплава очень дороги, поэтому в производстве в промышленном масштабе не используются.

Для практического использования авторами настоящей монографии разработан и предложен для практического использования принципиально новый экологически чистый и высокорентабельный способ переработки борного ангидрида с получением бора и его химических соединений высокой чистоты ($\geq 99,99$ % мас. В).

Аппаратурно-технологическая схема получения высокочистого бора предлагаемым фторидным способом приведена на рис. 6.5.1.

Сущность предлагаемого способа заключается в обработке предварительно высушенного порошка борного ангидрида обратным элементарным фтором (из собственного рецикла) по реакции:

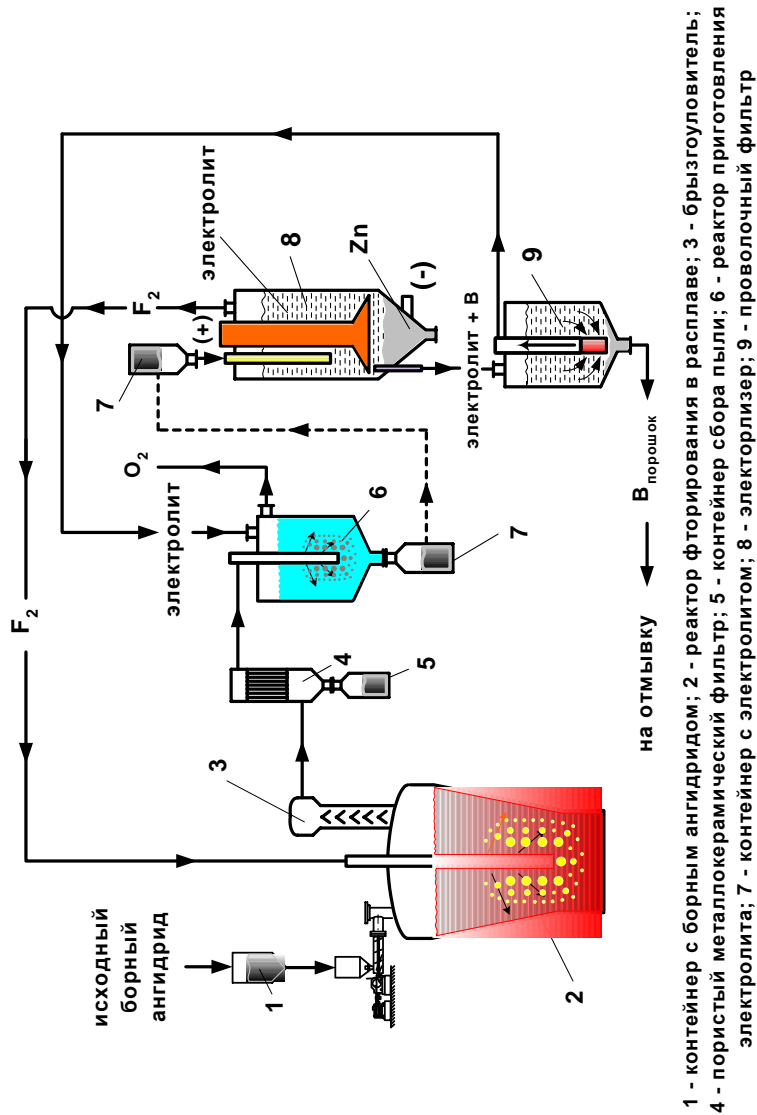
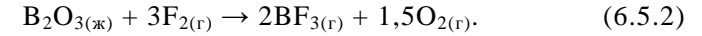


Рис. 6.5.1 Аппаратурно-технологическая схема переработки борного ангидрида фторидным способом



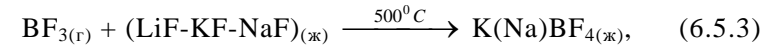
При фторировании борного ангидрида элементарным фтором выделяется большое количество тепла (1020 кДж/моль), порошок B_2O_3 в реакторе плавится ($t_{\text{пл}} \text{B}_2\text{O}_3 = 325\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$) и в дальнейшем процесс фторирования осуществляют в жидкой фазе при низкой упругости паров борного ангидрида ($t_{\text{кип}} \text{B}_2\text{O}_3 \geq 2100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Исходный порошок борного ангидрида загружают из контейнера 1 в реактор фторирования 2. Фторирование проводят обратным фтором, выделяющимся в процессе электролитического выделения бора. Элементарный фтор подают в реактор фторирования под слой расплава борного ангидрида. При прохождении газообразного фтора через слой расплава борного ангидрида происходит его полное поглощение с выделением в газовую фазу трифторида бора и элементарного кислорода.

Примеси, содержащиеся в борном ангидриде, накапливаются в расплаве в виде нелетучих фторидов железа, кальция, алюминия и др. и периодически выводится из процесса фторирования в виде пульпы с расплавом борного ангидрида и передается в черную металлургию в качестве флюса.

Газовую смесь (BF_3 , кислород и летучие фториды примесей) отделяют от уносимых из реактора брызг расплава борного ангидрида в брызгоуловителе 3 и на металлокерамическом фильтре 4. Очищенную от пыли газовую смесь направляют в реактор приготовления электролита и для отделения газообразного кислорода 6.

Электролит готовят пропусканием газовой фазы через расплав низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов (LiF-KF-NaF) при температуре $450\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ с насыщением электролита по трифториду бора до 2 – 4 % мас. по реакции:



Приготовленный расплав электролита сливают в контейнер 7 и подают в электролизер 8 для электролитического восстановления KBF_4 и NaBF_4 с выделением на жидком цинковом катоде элементарного кристаллического бора, а на аноде – элементарного фтора, который используют в процессе фторирования исходного борного ангидрида. Элементарный бор выводят из электролизера в виде порошка в расплаве электролита (в соотношении 30 % мас. B и 70 % мас. электролит). Расплав фильтруют на проволочном фильтре 9 или специальной центрифуге.

Порошок бора отмывают от остатков электролита и примесей раствором гидрокарбоната аммония по схеме аналогичной приведенной на

рис. 6.4.2 при отмывке полупроводникового поликристаллического кремния. Отмытый от примесей и частиц графита порошок кристаллического бора фильтруют, сушат в инертной среде и затаривают в герметичные контейнеры.

В результате переработки борного ангидрида предлагаемым фторидным способом получают высокочистый бор (с чистотой не менее 99,99 % мас.).

Предлагаемая технология переработки борного ангидрида элементарным фтором является практически безреагентной, т. к. выделяющийся при электролизе элементарный фтор используют в собственном рецикле при фторировании исходного борного ангидрида. Эта технология исключает сброс химически вредных твердых, жидких и газообразных веществ в окружающую среду. По экспертной оценке специалистов себестоимость высокочистого порошка бора составляет не более 10,0 \$ за 1 кг бора.

Бор указанной чистоты может быть использован для получения методом прямого синтеза дешевых высокочистых конструкционных и функциональных керамических порошков нитрида, карбида и силицида бора, боридов металлов, полупроводниковых фосфидов и арсенидов, используемых в качестве высокотемпературных полупроводников. Все вышеперечисленные соединения будут иметь стабильные свойства по всему объему материала, поскольку обладают высокой степенью чистоты.

Глава 7

ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

В предыдущих главах рассмотрены вопросы фторидной переработки оксидных концентратов редких металлов. Однако редкие металлы присутствуют в природных минералах также в сульфидной форме или в смеси с оксидами. Например, молибден образует три сульфида: MoS_3 , MoS_2 и Mo_2S_3 . Практическое значение имеют MoS_2 и MoS_3 . Известно около 20 минералов молибдена, из которых промышленное значение имеют четыре: молибденит MoS_2 , повеллит CaMoO_4 , молибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ и вульфенит PbMoO_4 .

Молибденит MoS_2 – самый распространенный и наиболее промышленно важный минерал молибдена. В тырныузских вольфрамито-молибденитовых концентратах (шеелитах) содержится 4–6% $\text{Mo}_{(\text{общ})}$, из них 0,1–0,3% Mo находится в виде сульфидов.

В табл. 7.1 и 7.2 приведены составы молибденитовых и шеелитовых концентратов.

Наиболее значительные месторождения молибденитовых руд за рубежом сосредоточены в западной части США, Мексике, Чили, юго-восточной части Канады, южной Норвегии и восточных штатах Австралии. В России находятся промышленные залежи молибденитовых и вольфрамитовых руд в Кабардино-Балкарии (г. Тырныуз), Хакасии (г. Сорск), в Приморском и Хабаровском краях.

Независимо от того, в какие химические вещества перерабатывают молибденитовый концентрат, в промышленной практике обработку его начинают с окислительного обжига, в результате которого получают нелетучий остаток (огарок), состоящий из триоксида молибдена, загрязненного рядом примесей.

Огарок затем поступает на выплавку ферромолибдена или на получение чистых соединений молибдена, важнейшее из которых – триоксид молибдена. При этом применяют способ возгонки или гидрометаллургическую (химическую) переработку огарка. Не менее сложной переработке подвергаются вольфрамито-гюбнеритовые и шеелитовые концентраты вольфрама. Общим недостатком технологических процессов переработки указанных концентратов редких металлов является применение больших количеств химических реагентов и, как следствие, их сброс в окружающую среду и открытые водоемы, низкий выход целевых товарных продуктов, потери других ценных компонентов полиметаллических концентратов, низкая производительность труда и высокая стоимость переработки.

Из сказанного следует, что для переработки в промышленных масштабах сульфидных (или в смеси с оксидными) концентратов редких металлов имеют большое значение принципиально новые способы. К ним относятся фторидные процессы, которые для сульфидных концентратов ранее никем не изучались. Эти процессы по своей сути многообразны, поэтому важно, проанализировав термодинамические параметры взаимодействия исходного сульфидного сырья и реагентов, правильно выбрать фторирующий реагент, технологическую схему переработки фторидов и аппаратное оформление всех технологических процессов.

Решению этих непростых вопросов и посвящены последующие разделы настоящей главы.

7.1. Термодинамические особенности процессов фторирования сульфидных концентратов. Выбор фторирующих реагентов

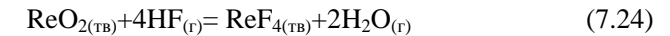
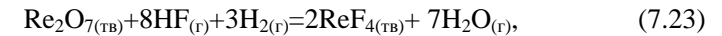
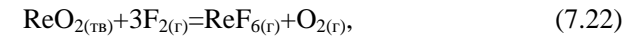
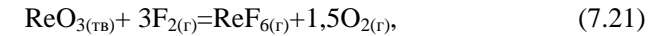
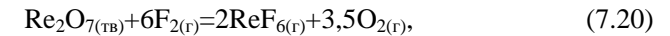
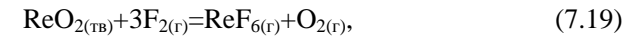
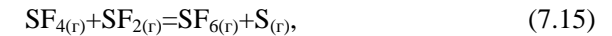
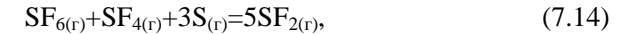
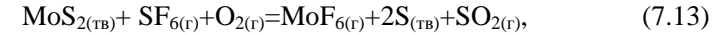
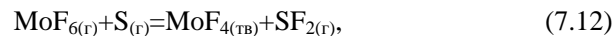
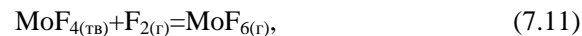
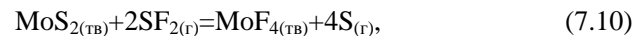
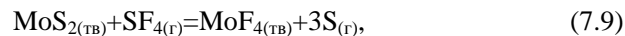
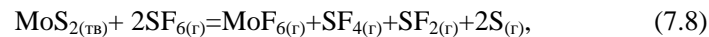
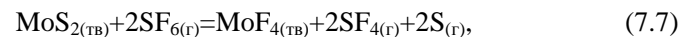
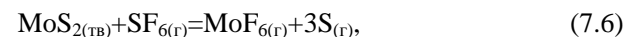
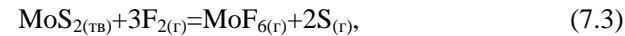
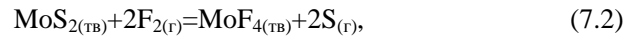
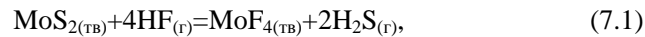
В качестве исходного сульфидсодержащего материала для производства редких металлов могут быть использованы широко распространенные молибденитовые концентраты. Их химический состав представлен в табл. 7.3.

В качестве фторирующих реагентов можно использовать безводный фтороводород (HF), элементный фтор (F₂) и фториды серы, в частности широко известный в промышленности гексафторид серы (SF₆).

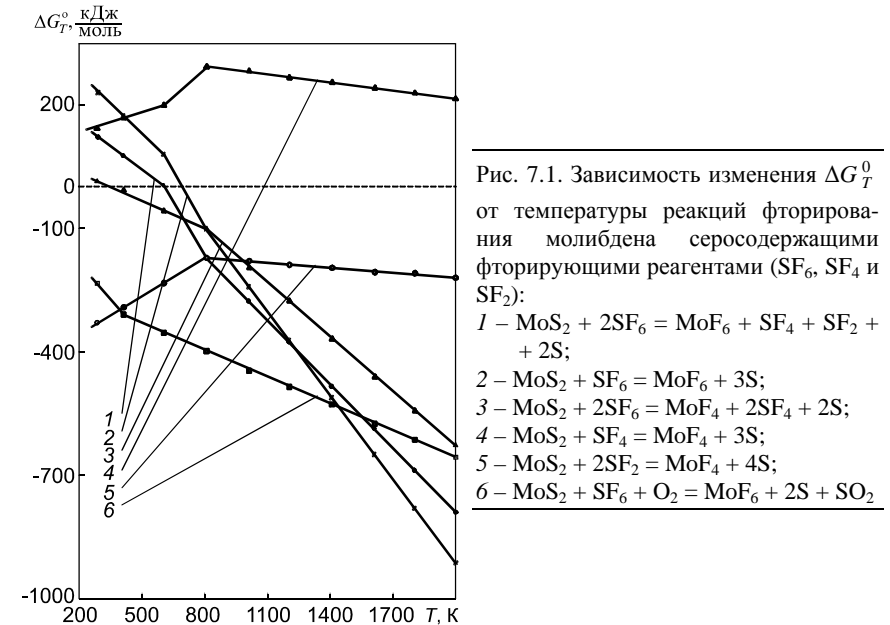
Таблица 7.3
Химический состав молибденитовых концентратов

Элемент (соединение)	Содержание, % мас.
Mo	до 56
S	37–38
SiO ₂	4,5
Cu	0,2
Al ₂ O ₃	0,3
Fe	0,3–0,4
Ca	0,06
Zn	0,06
Mg	0,08
P	≤0,15
As	≤0,15
Pb	0,04
Re	≤0,04
Ag	следы

С целью выбора конкретного фторирующего реагента из вышеуказанных, проведен термодинамический анализ их реакций взаимодействия с целевыми веществами молибденитовых концентратов – сульфидами молибдена и рения (MoS₂ и ReS₂), а также с побочными продуктами реакций. Ниже приведены реакции, для которых был выполнен термодинамический анализ:



Зависимости энергии Гиббса (ΔG_T^0) и $\lg K_p$ от температуры для реакций (7.1) – (7.24) представлены на рис. 7.1 – 7.10.



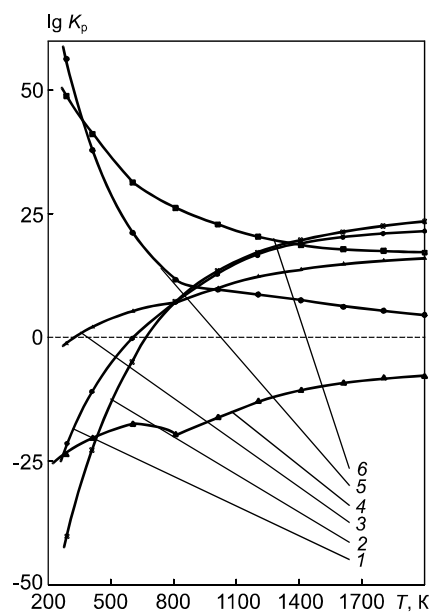


Рис. 7.2. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования сульфида молибдена серосодержащими фторирующими реагентами (SF_6 , SF_4 и SF_2):

- 1 – $\text{MoS}_2 + 2\text{SF}_6 = \text{MoF}_6 + \text{SF}_4 + \text{SF}_2 + 2\text{S}$;
- 2 – $\text{MoS}_2 + \text{SF}_6 = \text{MoF}_6 + 3\text{S}$;
- 3 – $\text{MoS}_2 + 2\text{SF}_6 = \text{MoF}_4 + 2\text{SF}_4 + 2\text{S}$;
- 4 – $\text{MoS}_2 + \text{SF}_4 = \text{MoF}_4 + 3\text{S}$;
- 5 – $\text{MoS}_2 + 2\text{SF}_2 = \text{MoF}_4 + 4\text{S}$;
- 6 – $\text{MoS}_2 + \text{SF}_6 + \text{O}_2 = \text{MoF}_6 + 2\text{S} + \text{SO}_2$

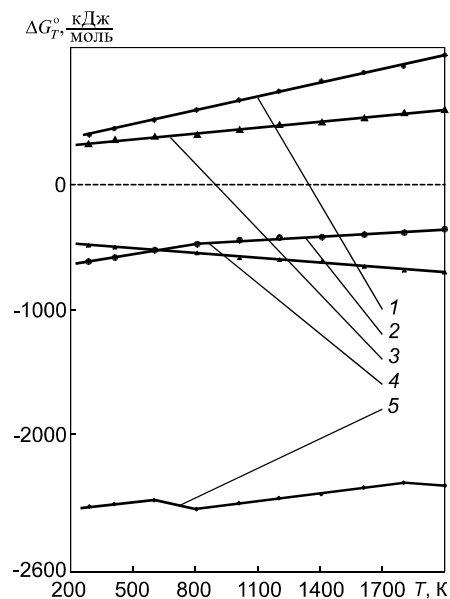


Рис. 7.3. Зависимость изменения ΔG_T^0 от температуры реакций фторирования сульфида и тетрафторида молибдена, восстановления гексафторида молибдена:

- 1 – $\text{MoS}_2 + 4\text{HF} = \text{MoF}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$;
- 2 – $\text{MoF}_4 + \text{F}_2 = \text{MoF}_6$;
- 3 – $\text{MoF}_6 + \text{S} = \text{MoF}_4 + \text{SF}_2$;
- 4 – $\text{MoS}_2 + 2\text{F}_2 = \text{MoF}_4 + 2\text{S}$;
- 5 – $\text{MoS}_2 + 7\text{F}_2 = \text{MoF}_6 + 2\text{SF}_4$

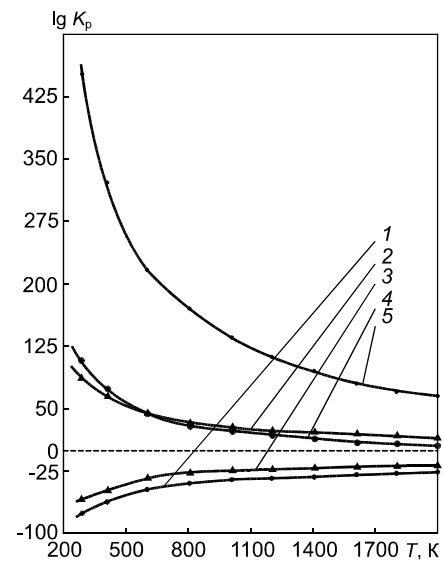


Рис. 7.4. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры фторирования сульфида и тетрафторида молибдена, восстановления гексафторида молибдена:

- 1 – $\text{MoS}_2 + 4\text{HF} = \text{MoF}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$;
- 2 – $\text{MoF}_4 + \text{F}_2 = \text{MoF}_6$;
- 3 – $\text{MoF}_6 + \text{S} = \text{MoF}_4 + \text{SF}_2$;
- 4 – $\text{MoS}_2 + 2\text{F}_2 = \text{MoF}_4 + 2\text{S}$;
- 5 – $\text{MoS}_2 + 7\text{F}_2 = \text{MoF}_6 + 2\text{SF}_4$

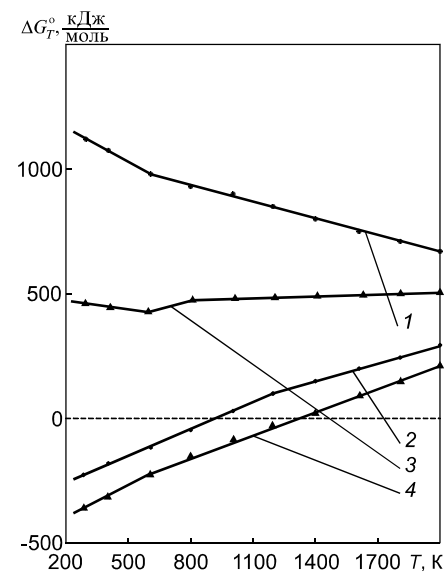


Рис. 7.5. Зависимость изменения ΔG_T^0 от температуры реакций взаимодействия серосодержащих фторирующих реагентов (SF_2 , SF_4 и SF_6):

- 1 – $\text{SF}_6 + \text{SF}_4 + 3\text{S} = 5\text{SF}_2$;
- 2 – $\text{SF}_4 + \text{SF}_2 = \text{SF}_6 + \text{S}$;
- 3 – $\text{SF}_4 + \text{S} = 2\text{SF}_2$;
- 4 – $\text{SF}_4 + \text{F}_2 = \text{SF}_6$

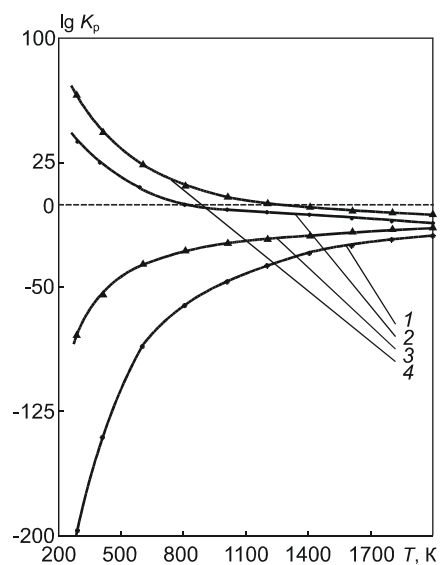


Рис. 7.6. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций взаимодействия серосодержащих фторирующих реагентов (SF_2 , SF_4 и SF_6):

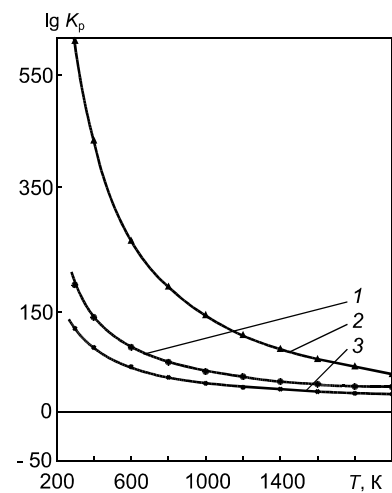
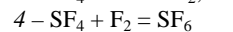
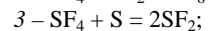
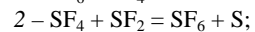
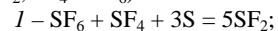


Рис. 7.8. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования сульфида молибдена элементарным фтором и гексафторидом серы:

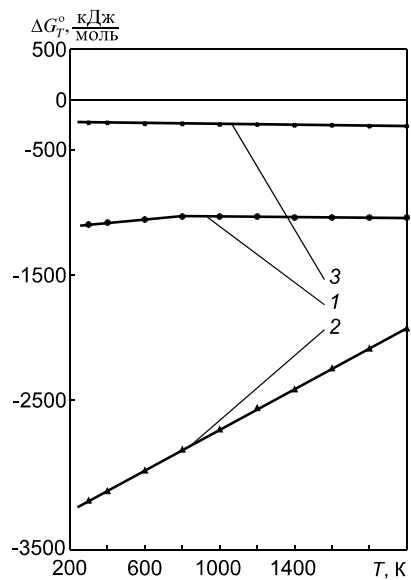
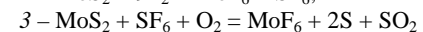
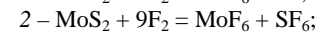
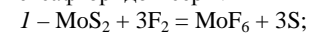


Рис. 7.7. Зависимость изменения ΔG_T^0 от температуры реакций фторирования сульфида молибдена элементарным фтором и гексафторидом серы:

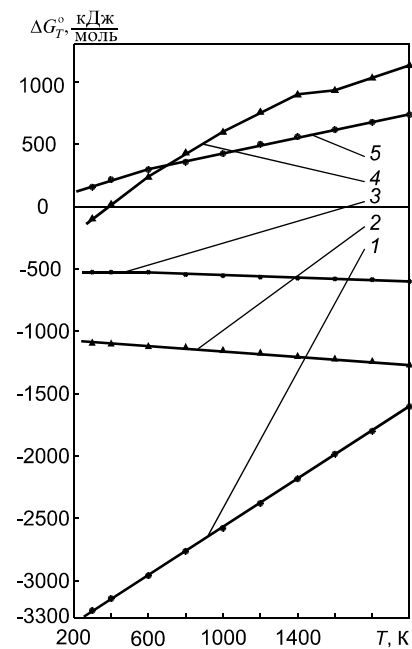
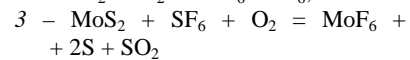
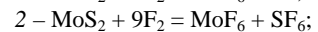
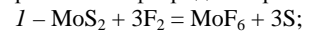
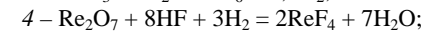
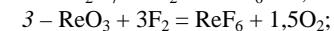
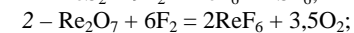
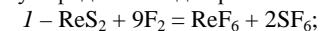


Рис. 7.9. Зависимость изменения ΔG_T^0 от температуры реакций фторирования сульфида и оксидов рения:



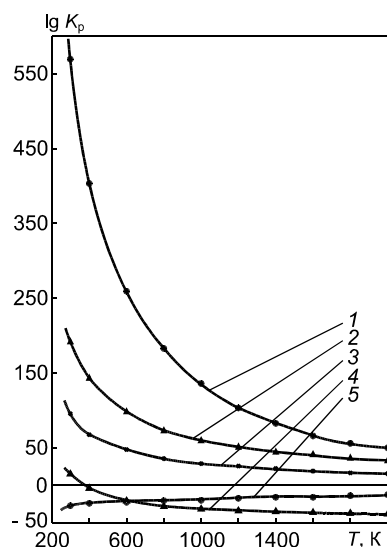
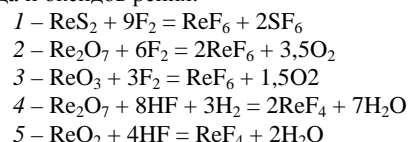


Рис. 7.10. Зависимость изменения $\lg K_p$ от температуры реакций фторирования сульфида и оксидов рения:



Расчеты показывают, что с термодинамической точки зрения процесс фторирования сульфида молибдена безводным фтороводородом в температурном диапазоне 300–2000 К невозможен, т. к. значение ΔG_T^0 , приведенное на рис. 7.3 (реакция 1), в этом процессе больше нуля, а значение $\lg K_p$ (рис. 7.4 реакция 1) соответственно меньше нуля. На рис. 7.9 и 7.10 (реакции 2 – 5) показано, что оксиды рения (ReO_2 и Re_2O_7) термодинамически невозможно профторировать безводным фтороводородом в температурном диапазоне 380–2000 К даже до низшего фторида (ReF_4).

На рис. 7.5 показано, что протекание побочных процессов фторирования, описываемых реакциями (7.14) – (7.17), с термодинамической точки зрения не имеет ограничений.

Сульфиды серы в определенном температурном диапазоне могут фторировать сульфид молибдена по реакциям (7.6) – (7.8), (7.10) и (7.13).

С термодинамической точки зрения сульфиды молибдена и рения, а также оксиды рения могут взаимодействовать с элементарным фтором во всем рассматриваемом диапазоне температур. Аналогично взаимодействует сульфид рения с фторидами серы.

При выборе фторирующего реагента необходимо сопоставить и учесть различные факторы, позволяющие создать экологически чистой и экономически высокоэффективную технологическую схему

производства по переработке молибденитовых концентратов. Какие имеются в виду факторы? Это прежде всего:

- переработка продуктов реакций фторирования с практически полным извлечением всех компонентов молибденитовых концентратов в виде товарной продукции;
- минимальный расход фторирующего реагента с его рециклом в технологическом процессе переработки молибденитовых концентратов;
- высокая степень очистки (аффинажность) товарных продуктов от примесей;
- незначительная коррозия аппаратуры в условиях проведения предлагаемых процессов;
- исключение или минимизация образования газообразных, жидких и твердых технологических отходов, не используемых в собственном производстве или в других отраслях промышленности;
- высокая экономичность и рентабельность производства по переработке молибденитовых сульфидных концентратов.

Часто при выборе фторирующего реагента принимают во внимание только его стоимость и выбирают более дешевый фторирующий реагент, например, безводный фтороводород без учета других факторов. В нашем случае фторирование сульфидов молибдена и рения, а также оксидов рения безводным фтороводородом термодинамически неосуществимо. По этой причине его использование в качестве фторирующего реагента при переработке молибденитовых сульфидных концентратов невозможно.

Указанным требованиям наиболее полно удовлетворяет компоновка технологической схемы переработки молибденитовых сульфидных концентратов с использованием в качестве фторирующего реагента элементарного фтора. При этом сульфиды серы могут участвовать в технологическом процессе как вспомогательные фторирующие вещества.

7.2. Фторирование молибденитовых и рениевых сульфидных концентратов элементарным фтором

Исходные молибденитовые сульфидные концентраты предварительно сушат при 200 °С в электрической вращающейся печи. Обезвоженные концентраты фторируют в две стадии. Твердую и газообразную фазы направляют в процесс фторирования противотоком. Принципиальная технологическая схема процесса фторирования молибденитовых концентратов приведена на рис. 7.11.

Весь предварительно обезвоженный концентрат MoS_2 и газообразные продукты фторирования – фториды молибдена, рения, гексаф-

молибденита). (7.26)

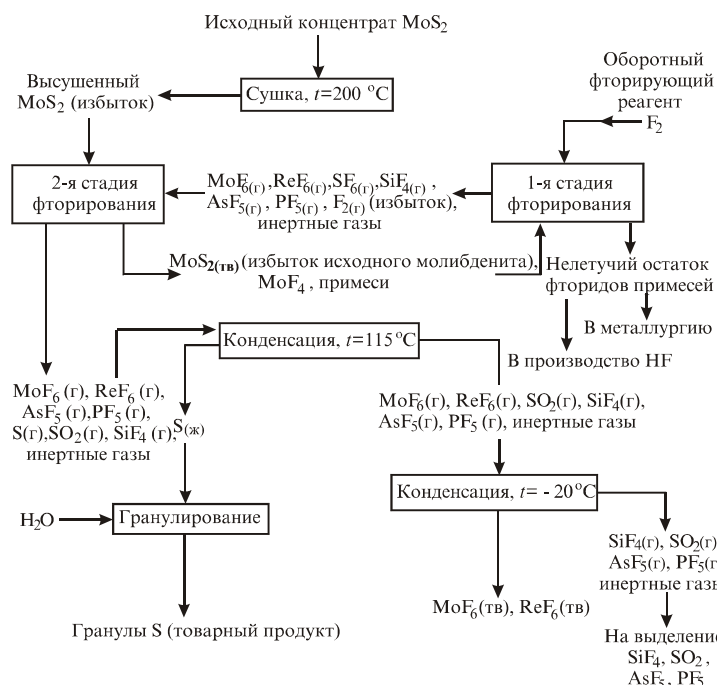
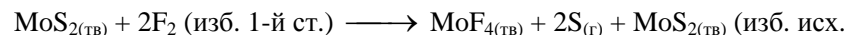
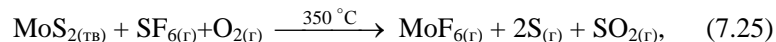


Рис. 7.11. Принципиальная технологическая схема фторирования молибденитовых концентратов

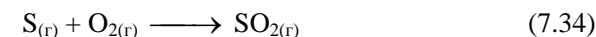
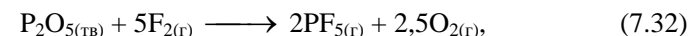
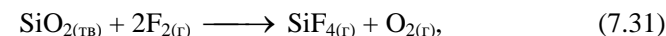
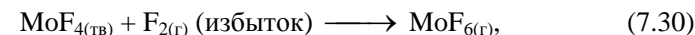
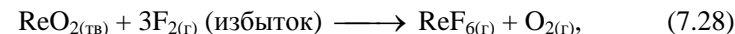
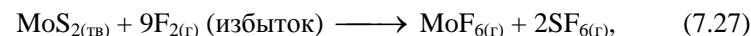
торид серы и тетрафторид кремния, образовавшиеся на 1-й стадии процесса фторирования, поступают на 2-ю стадию фторирования. Кроме того, в газовой фазе находится избыток элементарного фтора, оставшийся неизрасходованным на 1-й стадии. В исходном молибдените кроме основного вещества – сульфида молибдена – содержатся примеси, находящиеся в оксидной форме. При их фторировании на 1-й стадии образуются фториды этих примесей и выделяется элементарный кислород. В результате в газовой фазе, выходящей с первой стадии фторирования, содержится элементарный кислород. В избытке молибденитового концентрата на 2-й стадии фторирования протекают следующие реакции:



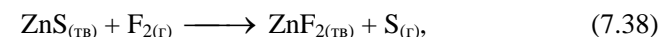
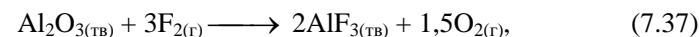
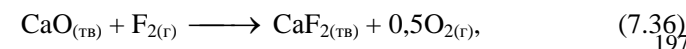
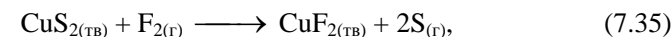
Газовую фазу со 2-й стадии фторирования подают в трубчатый конденсатор для отделения серы. Конденсатор охлаждают водой или паром. При этом элементарная сера, температура кипения которой составляет $445\text{ }^\circ\text{C}$, из газообразного состояния переходит в жидкую фазу. Затем полученную жидкую серу направляют на гранулирование в воде, а образовавшиеся гранулы серы сушат. Полученная таким образом гранулированная сера является товарным продуктом.

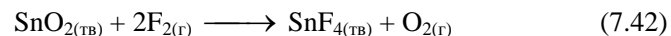
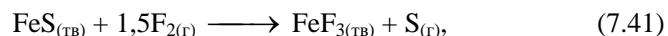
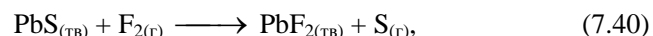
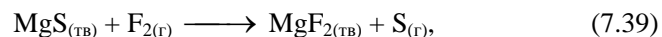
После выделения серы газовую фазу, состоящую из фторидов молибдена, рения, кремния, мышьяка, фосфора, сернистого ангидрида и инертных газов, направляют на конденсацию фторидов молибдена и рения при температуре не выше минус $20\text{ }^\circ\text{C}$.

На 1-ю стадию фторирования поступает твердая фаза со 2-й стадии, состоящая из непрореагировавшего избытка сульфида молибдена, а также фторидов или оксидов примесей, содержащихся в исходном молибдените. В качестве фторировующего реагента на 1-ю стадию подают оборотный фтор с избытком в 10–15% относительно стехиометрически необходимого количества. На 1-й стадии протекают реакции:



Твердый остаток (огарок), образовавшийся на 1-й стадии фторирования, состоит из фторидов примесей (~1% мас.). При образовании огарка протекают реакции:





Образовавшийся фторидный огарок можно реализовать в производстве фтороводорода при осуществлении его разложения серной кислотой или направить в металлургию в качестве раскислителя.

7.3. Технологическая схема переработки молибденитовых и рениевых концентратов элементарным фтором

Принципиальная технологическая схема переработки молибденитовых и рениевых сульфидных концентратов фторидным способом приведена на рис. 7.12.

Исходные обезвоженные молибденитовые концентраты фторируют в две стадии по схеме, представленной на рис. 7.11.

Выделенные и очищенные от примесей фториды молибдена и рения испаряют при температуре 40–50 °С и разделяют по массам на каскаде газовых центрифуг. Разность молекулярных масс гексафторида молибдена ($M_{\text{MoF}_6} = 209,93$) и гесафторида рения ($M_{\text{ReF}_6} = 300,20$) велика, поэтому разделение MoF_6 и ReF_6 произойдет с достаточной полнотой на каскаде центрифуг, состоящем из небольшого их количества.

Принцип действия газовой центрифуги, предложенный американским исследователем Юри, показан на рис. 7.13.

Основным элементом газовой центрифуги является вертикальный цилиндр, вращающийся вокруг своей оси с большой угловой скоростью. При этом компонент с более высокой молекулярной массой концентрируется на периферии цилиндра, а компонент с низкой молекулярной массой – вблизи его оси, что приводит к разделению компонентов.

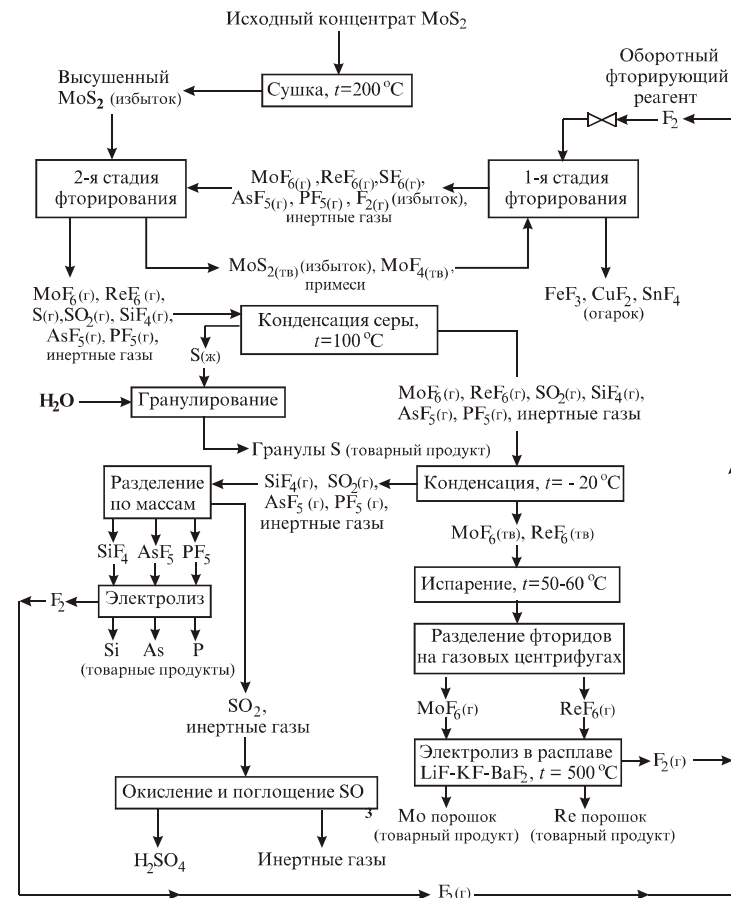


Рис. 7.12. Принципиальная технологическая схема переработки молибденитовых и рениевых концентратов

При аксиальном движении потока легкого компонента вблизи центра аппарата в одном направлении и потока тяжелого компонента по периферии в противоположном направлении в потоках возникает продольный градиент концентрации. При достаточной длине аппарата или их каскада можно получить любую степень разделения. Способы создания высокой окружной скорости, необходимой для получения существенного разделения смесей изотопов, были разработаны учеными Бимсом в США, Харитоном в СССР, Гротом и др. в Германии.

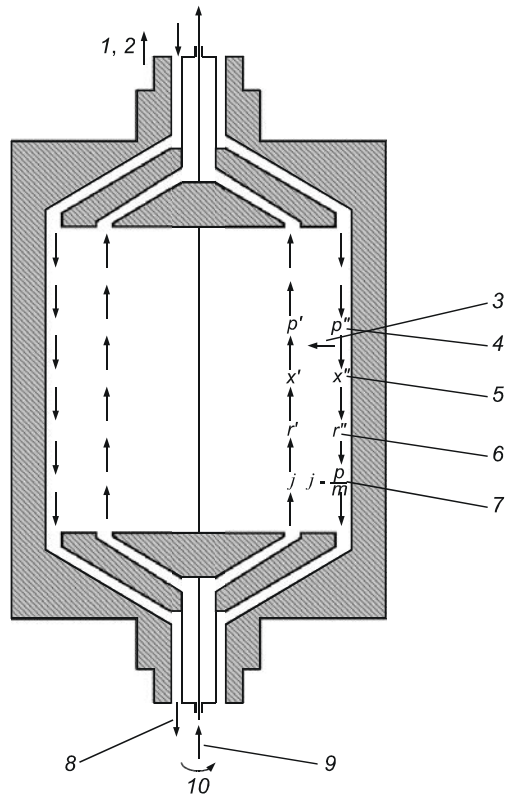


Рис. 7.13. Прямоточная газовая центрифуга: 1 – результирующий поток, направленный вверх $\frac{P}{m}$ молей; 2 – $\frac{P \cdot x_p}{m}$ – молей легкого компонента; 3 – диффузионный перенос легкого компонента, $\frac{\text{МОЛЬ}}{с}$ на единице длины; 4 – давление; 5 – мольная доля легкого компонента; 6 – радиус; 7 – расход, $\frac{\text{МОЛЬ}}{с}$; 8 – тяжелый поток; 9 – легкий поток; 10 – ω , $\frac{\text{рад}}{с}$

В табл. 7.4 приведены размеры центрифуг, предложенных Бимсом, Скарстромом и Гротом, а также перечислены изотопы и вещества, разделенные на этих устройствах.

Если газ с молекулярной массой M и молекулярной плотностью ρ подвергают центробежному ускорению $\omega^2 \cdot r$, то на единицу его объема

действует сила $M\rho\omega^2 r$. Здесь ω – угловая скорость и r – радиус. Градиент давления, установившийся в газе, составит

$$\frac{dp}{dr} = M \cdot \rho \cdot \omega^2 \cdot r = \frac{M\rho}{RT} \cdot \omega^2 r. \quad (7.43)$$

Для того чтобы найти отношение давлений, соответствующих радиусам r' и r'' , уравнение (7.43) должно быть проинтегрировано. В результате получим

$$\frac{p'}{p''} = e^{\frac{M\omega^2(r''^2 - r'^2)}{2RT}}. \quad (7.44)$$

Таблица 7.4

Характеристика газовых центрифуг

Параметры	Центрифуга	
	I типа	II типа
Длина, мм	280	400
Наружный диаметр, мм	76	120
Число оборотов в секунду	1060	667
Разделявшееся соединение	CCl ₄	Kr, Xe, H ₂ Se, UF ₆

Полученная зависимость аналогична экспоненциальному закону изменения барометрического давления при изменении высоты.

Для смеси газов аналогичная зависимость имеет место для парциальных давлений каждого компонента. В бинарной смеси при равновесии – для легкого компонента

$$\frac{p''x''}{p'x'} = e^{\frac{M_1\omega^2(r''^2 - r'^2)}{2RT}}, \quad (7.45)$$

– для тяжелого компонента

$$\frac{p''(1-x'')}{p'(1-x')} = e^{\frac{M_2\omega^2(r''^2 - r'^2)}{2RT}}, \quad (7.46)$$

где M_1 и M_2 – молекулярные массы легкого и тяжелого компонентов; x' и x'' – мольные доли легкого компонента на расстоянии от оси r' и r'' .

Коэффициент разделения α для аппарата можно найти делением уравнения (6.46) на (6.45):

$$\alpha = \frac{x'(1-x'')}{x''(1-x')} = e^{\frac{(M_2-M_1)\omega^2(r''^2-r'^2)}{2RT}}. \quad (7.47)$$

Необходимо отметить, что α зависит от разности молекулярных масс, а не от их отношения, в отличие от диффузионного метода разделения. В этом состоит важное преимущество метода центрифугирования, применяемого для разделения газовых смесей различных компонентов.

В качестве примера, иллюстрирующего порядок величин, рассмотрим разделение бинарной и тройной газовой смеси в центрифуге Бейерле и др.

Пусть необходимо разделить бинарную газовую смесь гексафторидов рения и молибдена (ReF_6 – MoF_6).

Вычислим значения соответствующих величин:

$$\omega = 2\pi \cdot n = 2\pi \cdot 667 = 4190 \frac{\text{рад}}{\text{с}},$$

где n – число оборотов ротора центрифуги в секунду; $M_2 - M_1 = M_{\text{ReF}_6} - M_{\text{MoF}_6} = 300,20 - 209,53 = 90,27 \frac{\text{г}}{\text{г} \cdot \text{моль}}$; $r'' = 60 \text{ мм} = 6 \text{ см}$;

$r' = 0 \text{ мм}$; $R = 8,314 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}}$; $T = 300 \text{ К}$.

Из уравнения (6.47) определим

$$\alpha = e^{\frac{90,27 \cdot 4190^2 \cdot 6^2}{2 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 300}} = e^{1,1437} = 3,1384.$$

Эта величина примерно соответствует обогащению на одной ступени в 11,79%.

Проведем аналогичные расчеты для разделения тройной газовой смеси компонентов: тетрафторида титана, пентафторидов ниобия и тантала (TiF_4 – NbF_5 – TaF_5).

Поскольку молекулярные массы фторидов увеличиваются от титана к танталу, выполним сначала расчет для разделения газовой смеси на легкий компонент – тетрафторид титана и тяжелый компонент – смесь пентафторидов ниобия и тантала.

Положим

$$202 \quad \omega = 2\pi \cdot n = 2\pi \cdot 667 = 4190 \frac{\text{рад}}{\text{с}},$$

где n – число оборотов ротора центрифуги в секунду; $M_2 - M_1 = M_{\text{NbF}_5} - M_{\text{TiF}_4} = 187,90 - 123,89 = 64,01 \frac{\text{г}}{\text{г} \cdot \text{моль}}$; $r'' = 60 \text{ мм} = 6 \text{ см}$;

$r' = 0 \text{ мм}$; $R = 8,314 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}}$.

Поскольку температуры кипения тетрафторида титана и пентафторида ниобия при атмосферном давлении составляют 558,5 и 507,5 К соответственно, при работе центрифуг с небольшим разрежением примем $T = 500 \text{ К}$.

Найдем

$$\alpha = e^{\frac{64,01 \cdot 4190^2 \cdot 6^2}{2 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 500}} = e^{0,4866} = 1,6268.$$

Эта величина примерно соответствует обогащению на одной ступени в 6,108%.

Полученную смесь пентафторидов ниобия и тантала разделим на легкий компонент – пентафторид ниобия и тяжелый компонент – пентафторид тантала.

Примем

$$\omega = 2\pi \cdot n = 2\pi \cdot 667 = 4190 \frac{\text{рад}}{\text{с}},$$

где n – число оборотов ротора центрифуги в секунду; $M_2 - M_1 = M_{\text{TaF}_5} - M_{\text{NbF}_5} = 275,94 - 187,90 = 88,04 \frac{\text{г}}{\text{г} \cdot \text{моль}}$; $r'' = 60 \text{ мм} = 6 \text{ см}$;

$r' = 0 \text{ мм}$; $R = 8,314 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{г} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}}$.

Поскольку температуры кипения пентафторидов ниобия и тантала при атмосферном давлении составляют 234,5 и 229,5 К соответственно, при работе центрифуг с небольшим разрежением примем $T = 470 \text{ К}$. Найдем

$$\alpha = e^{\frac{88,04 \cdot 4190^2 \cdot 6^2}{2 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 470}} = e^{0,7120} = 2,0380.$$

Эта величина примерно соответствует обогащению на одной ступени в 7,652%.

Таким образом, при разделении тройной газовой смеси на 203 первых ступенях каскада отделяется легкий компонент – тетрафторид

титана, а на последующих – сначала пентафторид ниобия, а затем пентафторид тантала.

Материальный баланс легкого компонента на единицу высоты легкого потока при $r = r'$ можно выразить в виде

$$K_1 = j \frac{dx'}{d+1}, \quad (7.48)$$

где dx' – вертикальный градиент концентраций легкого компонента в легком потоке, а j – поток.

Если секция обогащения каскада, производящего в секунду p -г-молей продукта с мольной долей легкого компонента x_p , состоит из m включенных параллельно центрифуг, то материальный баланс аппарата описывается уравнением

$$x' - x'' = p \cdot (x_p - x'') / j \cdot m. \quad (7.49)$$

Оптимальное количество центрифуг, включенных параллельно ($m_{\text{опт}}$), должно соответствовать минимальной общей длине центрифуг, т. е. величина $m \frac{dH}{dx}$ должна быть минимальной. Из этого условия найдем

$$m_{\text{опт}} = 2p(x_p - x) / j(\alpha - 1) \cdot x \cdot (1 - x). \quad (7.50)$$

Причем

$$m \frac{dH}{dx} = \frac{2 \ln \left(\frac{r''}{r'} \right) \cdot p \cdot (x_p - x)}{\pi \cdot D_0 \cdot \rho (\alpha - 1)^2 \cdot x^2 (1 - x)^2}, \quad (7.51)$$

где D_0 – коэффициент диффузии, $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$.

Полную длину центрифуг Σ_H , необходимую в идеальном каскаде для разделения исходной газовой смеси с концентрацией x_F на отдельные фракции с концентрациями x_W и x_p соответственно, получим интегрированием величины $m \frac{dH}{dx}$ (уравнение (6.51)) в пределах от x_F до x_p , а соот-

ветствующее выражение для секции извлечения – интегрированием в пределах от x_W до x_F . В результате найдем

$$\Sigma_H = \frac{2 \ln \left(\frac{r''}{r'} \right)}{\pi \cdot D_0 \cdot \rho (\alpha - 1)^2} \cdot D, \quad (7.52)$$

где D – разделительная мощность, определяемая по уравнению

$$D = W(2x_w - 1) \cdot \ln \frac{x_w}{1 - x_w} + p(2x_p - 1) \cdot \ln \frac{x_p}{1 - x_p} - F(2x_F - 1) \cdot \ln \frac{x_F}{1 - x_F}. \quad (7.53)$$

Разделительная мощность имеет ту же размерность, что и потоки. Она является мерой скорости, с которой каскад осуществляет разделение.

Суммарный внутренний (межступенчатый) поток в такой установке составит

$$j = \frac{8}{(\alpha - 1)^2} \cdot D, \quad (7.54)$$

где разделительная мощность

$$D = \sum N_i \cdot \Phi_i \quad (7.55)$$

и

$$\Phi_i = (2x_i - 1) \cdot \ln \frac{x_i}{1 - x_i}. \quad (7.56)$$

Функция Φ называется разделительным потенциалом. Она безразмерна, зависит только от концентрации x и симметрична относительно точки $x = 0,5$, в которой, как показано на рис. 7.14, она равна нулю.

Суммарную длину каскада центрифуг разделения можно выразить через окружную скорость $u = \omega \cdot r''$ и отношение радиусов $\frac{r''}{r'}$:

$$\Sigma_H = \frac{8R^2 \cdot T^2}{\pi D_0 \cdot \rho (M_2 - M_1)^2 u^4} \cdot \frac{\ln \left(\frac{r''}{r'} \right)}{\left[1 - \left(\frac{r'}{r''} \right)^2 \right]^2} \cdot D. \quad (7.57)$$

Из уравнения (6.57) видно, что размеры установки обратно пропорциональны четвертой степени окружной скорости ротора центрифуги. В результате имеем, что Σ_H не зависит от абсолют-

ной величины радиусов, но существует оптимальное значение отношения $\frac{r'}{r''}$, при котором второй множитель уравнения минимален. Это имеет место при $\frac{r'}{r''} = 0,53$.

К настоящему времени рядом российских и зарубежных фирм разработаны и внедрены в производство по разделению изотопов урана современные газовые центрифуги с наименьшим расходом электроэнергии.

Аналогичные газовые центрифуги в промышленности используются для разделения более легких, чем уран, изотопов. Они могут использоваться также для разделения в газовой фазе различных химических соединений и газов, имеющих значительную разность значений молекулярных масс. Например, таким способом возможно разделить газообразные фториды металлов с близкими температурами кипения или переработать смесь газов с получением индивидуальных легких и тяжелых компонентов.

Разделенные газообразные гексафториды молибдена и рения, каждый по отдельности, подвергают электролитическому разложению. Процесс электролиза проводят в расплаве эвтектики фторидных солей LiF–KF–BaF₂ при температуре 500 °С. В качестве катода используют расплав цинка. Часть цинка с порошками молибдена или рения периодически сливают из электролизера. Затем цинк термически отгоняют от молибдена или рения в вакууме при 400–500 °С, а порошки молибдена и рения реализуют в качестве товарной продукции.

В процессе электролиза в качестве катода можно использовать пластины из нержавеющей стали, с которых порошки молибдена и рения периодически срезают с частью расплава эвтектики фторидных солей. Эти соли отмывают водой или слабокислым водным раствором. Электролитические порошки молибдена и рения сушат и упаковывают для реализации в качестве товарной продукции или использования в процессах синтеза конструкционных керамических материалов.

Выделяющийся на аноде элементный фтор возвращают в процесс в качестве фторирующего реагента на 1-ю стадию фторирования исходно-206го материала – молибденита.

Газовая фаза, выходящая из конденсатора фторидов молибдена и рения, состоит из фторидов кремния, мышьяка, фосфора, сернистого ангидрида, кислорода и азота. Такую газообразную смесь направляют в

каскад газовых центрифуг для разделения по массам. Молекулярные массы компонентов газовой смеси приведены в табл. 7.5.

На каскаде газовых центрифуг выделяют общую легкую фракцию, состоящую из азота, кислорода и сернистого ангидрида, а также отдельно друг от друга более тяжелые компоненты – тетрафторид кремния, пентфториды мышьяка и фосфора.

Легкую фракцию окисляют известными методами до серного ангидрида, который поглощают водой с образованием серной кислоты, а оставшиеся инертные газы сбрасывают в атмосферу.

Разделенные фториды кремния, мышьяка и фосфора подвергают электролитическому разложению в расплаве эвтектики фторидных солей, аналогично фторидам молибдена и рения.

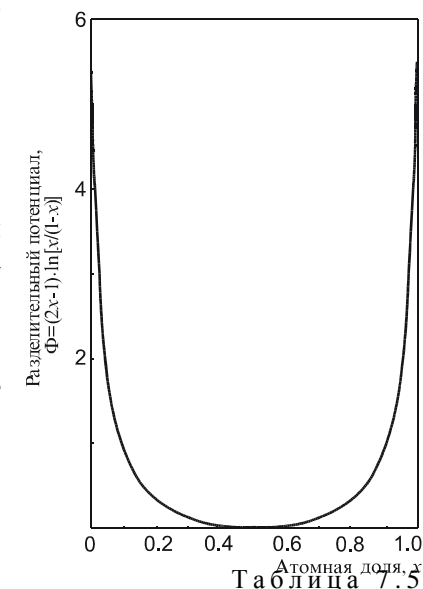


Таблица 7.5 Молекулярные массы компонентов газовой смеси

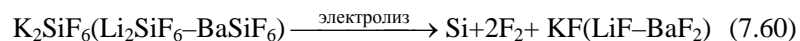
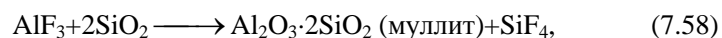
Компоненты газовой смеси	PF ₅	AsF ₅	SiF ₄	SO ₂	O ₂	N ₂
Молекулярная масса	218,9	169,9	104,1	64,1	32,0	28,0

Таким образом, при фторидной переработке молибденитового сульфидного концентрата с использованием оборотного фтора в качестве фторирующего реагента извлекаются в виде товарной продукции:

- металлический электролитический порошок молибдена;
- металлический электролитический порошок рения;
- гранулированная сера;
- электролитические порошки кремния и мышьяка;
- электролитически чистый фосфор;
- серная кислота.

В технологии используется оборотный элементный фтор, выделяющийся в собственном технологическом рецикле при электролизе фторидов молибдена, рения, кремния, мышьяка и фосфора.

Первоначально необходимое количество элементного фтора и незначительные его потери пополняются за счет разложения трифторида алюминия при получении муллита по реакциям:



В заключение остановимся на важности и значимости электролитической переработки фторидов редких металлов. При осуществлении фторидной технологии переработки как оксидных, так и сульфидных концентратов важнейшим и определяющим показателем является удельный расход элементного фтора. В этой связи только электролиз фторидов редких металлов в расплаве низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных и щелочно-земельных элементов позволяет выделить на катоде редкие металлы, а на аноде – элементный фтор. Полученный таким образом элементный фтор направляют на использование в процессе фторирования исходного сырья, поэтому предлагаемая технология становится безреагентной, экологически чистой, исключающей сброс в окружающую среду газообразных, жидких и твердых отходов.

В силу изложенного отметим, что фторидная технология обеспечивает высокую экономичность и рентабельность производства по переработке молибденитового сульфидного концентрата. Аналогичная фторидная технология может быть использована при переработке смешанных оксидных и сульфидных концентратов редких металлов, например шеелитового концентрата Тырныаузского месторождения (Россия, Кабардино-Балкария), состав которого представлен в табл. 7.2.

Однако все электролитические способы выделения металлов из расплавов солей обладают общим недостатком – низким качеством и малым ресурсом работы одного из основных узлов электролизеров – анодных комплектов. Как уже отмечалось ранее, используемые графитовые или угольные материалы анодов имеют относительно низкую электропроводность, низкую прочность и высокую реакционную способность взаимодействия с выделяющимися на аноде газами (фтором, хлором, кислородом), относительно низкую плотность тока, позволяющую работать без анодного эффекта, ненадежный электрический контакт токоподвода к графитовым или угольным электродам.

Для устранения указанных недостатков рекомендуется использовать в качестве основы материала для анодных комплектов в расплавах солей

галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов интеркалированные металлами или галогенидами металлов соединения графита. В то же время, несмотря на множество исследований и публикаций по этому вопросу, интеркалированные соединения графита не нашли практического применения при реализации электролитических процессов в расплавах солей.

Очевидно, что особенно перспективными для изготовления "инертных" (неуглеродных) анодов для расплавов фторидных солей является использование новых конструктивных керамических материалов на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, карбосилицидов титана и кремния (TiC, TiN, TiB₂, CTiSi₂, SiC, Si₃N₄ и их композиции). Особенности указанных конструктивных материалов заключаются в их высокой электропроводности, близкой к металлической матрице, высокой коррозионной стойкости в газообразных и расплавленных средах фторидных солей. Предстоит трудный и длительный поиск технологических параметров изготовления инертных анодов из различных композиций керамических материалов, т. к. они спекаются при высоких температурах (>2000 °C). Подбор связующего материала, подготовку самих керамических композиций возможно осуществить только экспериментальным путем. Это новое технологическое направление, которое позволит создать "инертный" анод для электролиза редких металлов из их фторидов в расплавах галоидных солей. Первые эксперименты обнадеживают и позволяют дать рекомендации по изготовлению инертных неуглеродных анодов с хорошими реологическими свойствами и удовлетворительными характеристиками по электросопротивлению, прочности на изгиб и стойкостью межфазного соединения.

При изготовлении инертных анодов из керамических материалов следует обращать особое внимание на их чистоту, гранулометрический состав, свойства связующего материала.

Рекомендуется использовать указанные химически чистые индивидуальные керамические материалы или их композиции с гранулометрическим размером частиц менее 10 мкм. В качестве связующего материала рекомендуется использовать неорганический взвешенный коллоидный глинозем AlO(OH) с размером кристаллов не более 15 нм. Количество коллоидного глинозема, добавляемого к различным керамическим порошкам или их композициям, не должно превышать 9–10% мас. Порошки тщательно смешивают, затем приготавливают водную суспензию с содержанием твердой фазы 68–70% мас. Полученную суспензию наносят на подложку или формируют сырую заготовку. Реакция

спекания между керамическим материалом или композицией и коллоидным глиноземом приводит к значительному снижению температуры – до уровня менее 900 °С. Установлено, что если покрытие наносят на стекловидную поверхность или на непористый материал подложки, то трещины на поверхности при спекании не образуются. Электросопротивление материала после спекания при 900 °С в течение 2-х часов составляет 30–50 мкОм·м.

Инертные электроды могут обладать другим немаловажным преимуществом в сравнении с угольными или графитовыми анодами. Известно, что при электролизе ионных расплавов может возникать явление, получившее название "анодный эффект". Это явление характеризуется следующими признаками: напряжение на электролизере резко повышается, иногда до 120 В, сила тока при этом падает. В момент возникновения анодного эффекта образование пузырьков газа на аноде прекращается, а электролит становится веществом, не смачивающим поверхность анода. На границе ионного расплава с анодом возникает тонкая газообразная пленка, электролит оказывается как бы отесненным от поверхности электрода. Появление анодного эффекта характеризуется так называемой критической плотностью тока, т. е. таким значением плотности тока, при котором для данного электролита при определенной температуре наступает анодный эффект. Выше критической плотности тока на электроде все время поддерживается состояние анодного эффекта. Несмотря на многочисленные исследования ионных расплавов, природу анодного эффекта и причины его появления нельзя считать окончательно выясненными. Характеристикой анодного эффекта может быть не только критическая плотность тока, но еще в большей мере потенциал анода, при котором он возникает. Установлено, что анодный эффект возникает во фторидных расплавах при потенциале анода выше 6–8 В, а в хлоридных расплавах – выше 3 В. Экспериментально также установлено, что возникновение анодного эффекта происходит только на угольных или графитовых электродах. На инертных электродах (платина, золото и др.), а также на растворимых анодах рассматриваемое явление не наблюдается. Достоверные сведения о возможности возникновения анодного эффекта на инертных анодах из электропроводных керамических материалов (карбидов, нитридов, боридов, силицидов, карбосилицидов и др.) в научной литературе отсутствуют, поэтому этот вопрос требует дополнительного изучения.

Заключение

Редкие высокочистые металлы и новый класс конструкционных керамических материалов на основе их нитридов, карбидов, силицидов, боридов, карбосилицидов и композиций этих соединений приобретают все большее значение в различных отраслях промышленности, где требуются конструкционные материалы, работающие при высоких механических и термических нагрузках. Научно-технический прогресс, достигнутый в последние годы в химии, металлургии, машиностроении, радиоэлектронике, авиа- и автостроении, атомной промышленности, военной технике и других областях, в значительной степени основан на успешном применении материалов на основе редких металлов и их соединений.

К настоящему времени освоено получение всех технически важных редких металлов и их соединений. Однако промышленные способы производства указанных материалов обладают рядом серьезных недостатков. Общими недостатками технологических процессов переработки концентратов редких металлов являются большие удельные затраты химических реагентов и, как следствие, их сброс в виде отходов в окружающую среду и открытые водоемы, многопередельность, низкий выход целевых товарных продуктов, потери ценных компонентов полиметаллических концентратов, недостаточная чистота товарных продуктов, низкая производительность труда и высокая стоимость переработки. По этим причинам использование редких элементов в виде высокочистых металлов, карбидов, силицидов, боридов, карбосилицидов и их композиций тормозится и составляет незначительную долю от общего количества перерабатываемых полиметаллических концентратов редких металлов. Из сказанного следует, что синтез высокочистых редких металлов и конструкционных керамических материалов на основе их карбидов, нитридов, силицидов, боридов, карбосилицидов и их соединений может быть организован в промышленном масштабе только с использованием принципиально новых технологических процессов и оборудования.

Наиболее прогрессивным и перспективным методом переработки полиметаллических концентратов является фторидный способ с исполь-

зованием в качестве основного реагента рециклируемого элементного фтора и применением электролитического извлечения редких металлов из их фторидов в расплаве низкотемпературной эвтектики фторидных солей щелочных и щелочно-земельных элементов. Представляется новым использование каскадов газовых центрифуг для разделения по разности молекулярных масс фторидов редких металлов, летучих фторидов примесей и инертных газов.

Химия фтора – это сравнительно молодой раздел неорганической химии. Она родилась как промышленность в конце второй мировой войны.

Фторидные процессы и специфическое оборудование для их осуществления – факельные реакторы, электролизеры, газовые центрифуги – нашли широкое применение в атомной промышленности. Закрытость этой отрасли промышленности тормозила возможность использования достижений в области фтора и фторидов урана для развития фторидных технологий других редких металлов.

Предлагаемые в монографии технические, технологические, экологические и технико-экономические решения фторидного способа с рециклом основного реагента – элементного фтора позволят в ближайшее время внести значительный вклад в ускорение научно-технического прогресса в производстве высокочистых редких металлов и новых конструкционных керамических материалов на основе их карбидов, нитридов, силицидов, боридов, карбосилицидов и композиций этих соединений.

Библиографический список общей, патентной и справочной литературы

1. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. *Металлургия редких металлов.* – М.: Metallurgia, 1991. – 216 с.
2. Коровин С. С., Зимин Г. В., Резник А. М., Бикин В. И., Корнюшко В. Ф. *Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология.* В 3-х кн. Кн. 1. – МИСИС, 1996. – 376 с.
3. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. *Теория гидрометаллургических процессов.* – М.: Metallurgia, 1993. – 400 с.
4. *Редкоземельные элементы. Технология и применение /* Под ред. Ф. Виллани: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1985. – 291 с.
5. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. *Редкоземельные металлы.* – М.: Metallurgia, 1987. – 232 с.
6. Коршунов Б. Г., Стефанюк С. Л. *Введение в хлорную металлургию редких металлов.* – М.: Metallurgia, 1970. – 343 с.
7. *Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов /* Под ред. Д. В. Дробота. – М.: Metallurgia, 1991. – 190 с.
8. *Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1–3 /* Под ред. К. А. Большакова: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976.
9. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. *Металлургия редких металлов.* – М.: Metallurgia, 1973. – 608 с.
10. Ягодин Г. А., Синегрибова О. А., Чекмарев А. М. *Технология редких металлов в атомной технике.* – М.: Высшая школа, 1974. – 175 с.
11. Гармата В. А., Гуляницкий Б. С., Крамник В. Ю. *Металлургия титана.* – М.: Metallurgia, 1968. – 283 с. Харрингтон Ч., Рюэле А. *Технология производства урана /* Пер с англ. Под ред. А.С. Займовского и Г.Л. Зверева. – М.: Госатомиздат, 1961. – 586 с.
12. Зеликман А. Н. *Металлургия редких металлов.* – М.: Metallurgia, 1980. – 328 с.

13. Справочник по редким металлам / Пер с англ. Под ред. Хампеля. – М.: Мир, 1965. – 965 с.
14. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких металлов. Справочник. – М.: Metallurgizdat, 1964. – 414 с.
15. Джемрек У. Д. Процессы и аппараты химико-металлургической технологии редких металлов / Пер с англ. – М.: Атомиздат, 1965. – 350 с.
16. Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И. Электролиз в металлургии редких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 360 с.
17. Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Антипин Л.Н., Дрозденко В.А. Порошковая металлургия титана. – М.: Металлургия, 1973. – 245 с.
18. Устинов В.С., Дрозденко В.А., Олесов Ю.Г. Электролитическое получение титана. – М.: Металлургия, 1978. – 175 с.
19. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978. – 274 с.
20. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 438 с.
21. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. – Киев: Наукова думка, 1965. – 482 с.
22. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий тантал. – М.: Металлургия, 1968. – 310 с.
23. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
24. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана / Под ред. Н.П. Галкина, Б.Н. Сударикова. – М.: Атомиздат, 1964. – 310 с.
25. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.
26. Aulich H.A., Schulze F.W., Grabmaier J.G. // VDI – Ber., 1982, № 545, S. 1227-1256.
27. Rustioni M., Garavaglia R., Pizzini S. // J. Electrochem. Soc., 1982, V. 129, № 8, P.332.
28. Halvorsen G., Schlusser C. // Alum. Technol. 86, Proc. Int. Conf. London, 11-13 March, 1986. – London: Butterworths, 1986, P. 139-146.
29. Agraval A.K., Austin A.E. // J. Electrochem. Soc., 1980, V. 127, № 3, P. 117.
30. Monnier R. // Chimia, 1978, V. 37, № 4, P. 109-124.
31. Шашков Ю.Н. Металлургия полупроводников. – М.: Металлургия, 1960. – 212 с.
32. Bathey B.R., Cretella M.C. // J. Mater. Sci., 1982, V. 71, № 11, P. 3037-3096.
33. Helberlein J.V.R., Lowry I.F., Meyer T.N. // J.S.P.C. – 4th Int. Symp. Plasma Chem. Top. Meet Interact. Low Press. Plasma Solid Surfaces Round Table Therm. Plasma Process. Zurich, 1979. Conf. Proceedings, V. 2, P. 716–722.
34. Маэда М. // Кодзюндзо сирикюно манетто То соно Сэйдзо гидзю-ду. Сэйсан кэнкю. – 1986, Т. 38, № 9, С. 425-433.
35. Caryle S., Herrick A., James G., Krieble // J. Electrochem. Soc., 1960, V. 107, № 2, P. 111-117.
36. Holbling R. // Zt. Angew. Chem., 1927, S. 655-659.
37. Яркин В.Н., Петрик А.Г., Фалькевич Э.С. // Цветные металлы, 1988, № 6, С. 70-73.
38. Nicolau Fl., Mozes Gh., Grigorovici E. // Rev. Chem., 1960, V. 11, № 8, P. 468-476.
39. Реньян В.Р. Технология полупроводникового кремния / Пер с англ. Под ред. Шашкова Ю.М. – М.: Металлургия, 1969.
40. Кремний. Сборник статей / Пер с англ. Под ред. Д.А. Петрова. – М.: Изд-во ИЛ, 1960. – 437 с.
41. Бор, его соединения и сплавы / Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев, 1960.
42. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. – М., 1964.
43. Цагарейшвили Г.В., Тавадзе Ф.Н. Полупроводниковый бор. – М., 1978.
44. Топчиев А.В., Завгородний С.В., Паушкин Я.М. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. – М.: 1956.
45. Greenwood N.N. The chemistry of boron. Oxf., 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v.8).
46. Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. Технология неорганических соединений бора. – Л.: 1983.

47. Поиски, разведка и оценка месторождений бора / Под ред. А.Е. Ли- сицына, И.И. Пастушенко. – М.: 1983.
48. Проект комплексной целевой программы перехода ОАО "Авис- ма" – титано-магниевого комбината – на безотходную технологию. Шифр В 349: Утв. и введ. в действие ОАО "Ависма" с 07.01.96 / Раз- раб. ОАО "Ависма". – г. Березники, Пермской обл., 1996. – 34 с.
49. Раков Э. Г., Ягодин Г. А. Фториды в технологии редких металлов: Учеб. пособие. – М.: Изд-во Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1980. – 60 с.
50. Судариков Б. Н., Раков Э. Г., Громов Б. В. Кинетика фторирования и гидрофторирования TiO_2 // Тез. докл. II Всес. конф. по химии неорганических фторидов, 14–17 сент. 1970 г. – М., 1970. – С. 78.
51. Лапин П. В., Мухаметжанов К. Ю., Гофман В. Н. Фторирование ильменита элементарным фтором и фтори- стым водородом // Тез. докл. IV Всес. симп. по химии неорганических фторидов, Душанбе, 29 сент. – 3 окт. 1975. – М.: Наука, 1975. – С. 132.
52. X Симпозиум по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы: Тез. докл. Программа. – М.: Диалог–МГУ, 1998. – 208 с.
53. Раков Э. Г. Физико-химические основы фторидной металлур- гии: Дис. ... докт. хим. наук. – М., 1980, 385 с.
54. Буйновский А. С. Переработка элементарным фтором сырья и отходов, содержащих титан, цирконий, гафний: Дис. ... докт. техн. наук. – Томск, 1988. – С. 457–478.
55. Карелин В. А. Фторидный способ переработки ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов: Дис. ... докт. техн. наук. – г. Северск, Томской обл., 1998. – 274 с.
56. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
57. Пат. 2093463 РФ, МКИ³ С 01 В 33/04. Способ получения силана для полупроводниковой техники / В. А. Карелин, Л. Б. Шпунт (РФ). – № 93002964/25; Заявл. 28.12.97; Оpubл. 20.10.97; Приоритет 18.01.93 // Открытия. Изобретения. – 1997. – № 29. – С. 279.
58. Пат. 2071938 РФ, МКИ³ С 01 В 31/36. Способ получения карбида кремния / В. А. Карелин, Л. Б. Шпунт, В. И. Волк. – № 93006323/26(005518); Заявл. 03.02.93; Оpubл. 02.08.95; Приоритет 04.02.93 // Открытия. Изобретения. – 1997. – № 2. – С. 164.
59. Пат. 2156220 РФ, МКИ³ С 01 В 33/00, 31/36, 21/068. Способ получе- ния раствора металлического кремния, способ получения металли- ческого кремния из раствора и металлический кремний, полученный на основе этих способов, способ получения керамических материа- лов и керамический материал, полученный на основе этого способа / А. И. Карелин, В. А. Карелин, Д. А. Трубин, А. Г. Чернышев. – № 99110318/12(011393); Заявл. 26. 05. 99; Оpubл. 20.09.2000; При- оритет 26. 05. 99 // Открытия. Изобретения. – № 26.
60. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядер- ных материалов: Пер. с англ. – М.: Изд. ГУ по исп. атом. энергии при СМ СССР, 1960. – 528 с.
61. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
62. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко и др. – М.: Изд. ВИНТИ АН СССР. Вып. 1. – 1965. – 146 с.; Вып. 2. – 1966. – 96 с.; Вып. 3. – 1968. – 223 с.; Вып. 4. – Ч. 1. – 1970. – 510 с.; Ч. 2. – 1971. – 432 с.; Вып. 5. – 1971. – 532 с.; Вып. 6. – Ч. 1. – 1972. – 370 с.; Ч. 2. – 1973. – 467 с.; Вып. 7. – Ч. 1. – 1974. – 344 с.; Ч. 2. – 1974. – 428 с.
63. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – Т. 1, 2.
64. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник – Под ред. Н. П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1975. – 436 с.
65. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термо- динамические свойства веществ: Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 390 с.
66. Верятин У. Д. и др. Термодинамические свойства неорга- нических веществ: Справочник / Под ред. А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
67. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических ве- ществ. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
68. Уикс Е. К., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
69. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.

70. Герасимов Я. И., Крестовников А. К., Шахов А. С. и др. Химическая термодинамика в цветной металлургии. – М.: Металлургиздат, 1960. – Т. 1. – 230 с.; 1961. – Т. 2. – 262 с.; 1963. – Т. 3. – 283 с.; 1966. – Т. 4. – 427 с.; 1973. – Т. 5. – 296 с.; 1974. – Т. 6. – 312 с.
71. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
72. Molten Salts Handbook. – New York, London, p. 1, 1967. – 95 p.; p. 2. – 168 p.; p. 3. – 94 p.; p. 4. – 24 p.; p. 5. – 116 p.; p. 6. – 91 p.
73. Справочник по расплавленным солям: Пер. с англ. / Под ред. А. Г. Морачевского. – Л.: Химия. Т. 1. Электропроводность, плотность и вязкость индивидуальных расплавленных солей, 1971. – 168 с.; Т. 2. Термодинамика и поверхностное натяжение расплавленных солей, 1972. – 160 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ И ВЫБОР НОВОГО НАПРАВЛЕНИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ИЛЬМЕНИТОВЫХ И ЛОПАРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ...	13
1.1. Ильменитовые концентраты	13
1.2. Лопаритовые концентраты	15
Глава 2. О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ	36
2.1. Термодинамический анализ возможных реакций фторирования	40
2.2. Выбор фторирующего реагента	55
Глава 3. ПРОИЗВОДСТВО ФТОРИДОВ ИЗ ИЛЬМЕНИТОВЫХ ШЛАКОВ И ЛОПАРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	57
3.1. Фторирование ильменитовых шлаков	57
3.2. Фторирование лопаритовых концентратов	73
Глава 4. ПЕРЕРАБОТКА ЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ	81
4.1. Разделение фторидов титана, ниобия и тантала	81
4.2. Получение титана и его соединений из тетрафторида титана	100
4.3. Получение ниобия, тантала и их соединений из фторидов ..	114
4.4. Получение кремния и его соединений из тетрафторида	122
Глава 5. ПЕРЕРАБОТКА НЕЛЕТУЧИХ ФТОРИДОВ	132
5.1. Нелетучие фториды, получаемые при фторировании ильменитовых шлаков	132
5.2. Нелетучие фториды, получаемые при фторировании лопаритовых концентратов	135
5.3. Обобщенная фторидная технология переработки ильменитовых шлаков и лопаритовых концентратов	142

Глава 6. ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОКСИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	146
6.1. Рутиловые концентраты	146
6.2. Танталит-колумбитовые концентраты	152
6.3. Вольфрамитовые и шеелитовые концентраты	162
6.4. Природные кварцевые пески и кварциты	173
6.5. Борный ангидрид	180
Глава 7. ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	185
7.1. Термодинамические особенности процессов фторирования сульфидных концентратов. Выбор фторирующих реагентов	187
7.2. Фторирование молибденитовых сульфидных концентратов элементарным фтором	195
7.3. Технологическая схема переработки молибденитовых сульфидных концентратов фторидным способом	198
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	212
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ОБЩЕЙ, ПАТЕНТНОЙ И СПРАВОЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	214

Таблица 4.13

Спецификация высококачественных материалов для тонкой керамики

№ п/п	Марка продукта	Содержание примесей, ppm							Содержание примесей, ppb				Форма сферическая, средний размер частиц, нм
		O	Fe	Al	Ca	Mg	Cl	C, N	B	P	As	Sb	
1	Нитрид кремния Si ₃ N ₄												
1.1	SNR-1	5000	500	250	20	30	Не обнаруж.	200	Не измеряют				40
1.2	SNR-2	5	0,5	0,3	0,02	0,03	Не обнаруж.	0,2	100	200	500	500	30
1.3	SNR-3	0,05	0,005	0,003	0,0002	0,0003	Не обнаруж.	0,002	1,0	2,0	5,0	5,0	30
2	Карбид кремния SiC												
2.1	SCR-1	9000	900	450	40	60	Не обнаруж.	400	Не измеряют				40
2.2	SCR-2	10	1,0	0,5	0,035	0,05	Не обнаруж.	0,4	180	360	900	800	40
2.3	SCR-3	0,1	0,01	0,005	0,0003	0,0004	Не обнаруж.	0,004	2,0	4,0	8,0	6,0	30
3	Композит SNR-SCR (50% Si ₃ N ₄ + 50% SiC)												
3.1	SNR-SCR-1	7000	700	390	40	50	Не обнаруж.	-	Не измеряют				40
3.2	SNR-SCR-2	10	1,0	0,5	0,035	0,05	Не обнаруж.	-	180	360	900	800	40
3.3	SNR-SCR-3	0,1	0,01	0,005	0,0003	0,0004	Не обнаруж.	-	2,0	4,0	8,0	6,0	40

Таблица 6.3.1

Технические требования на некоторые типы вольфрамитовых и шеелитовых концентратов в России

Марка концентрата	Тип концентрата	Химический состав, % мас.								Назначение
		Вольфрамовый ангидрид WO ₃ (не менее)	примеси (не более)							
			SiO ₂	P	S	As	Sn	Cu	Mb	
КВГ	Вольфрамитогюбнеритовые	65	10	0,04	0,5	0,2	0,2	0,2	-	Для производства ферровольфрама
КВГТ	Вольфрамитогюбнеритовые	60	5	0,10	0,8	0,10	1,00	0,15	0,06	Для производства твердых сплавов и металлического вольфрама
КШТ ₁	Шеелитовые	55	-	0,20	0,8	0,10	0,20	0,20	0,04	
КШТ ₂	Шеелитовые	55	-	0,20	0,8	0,10	0,20	0,20	0,30	

Таблица 7.1

Технические условия на некоторые молибденовые концентраты

Способ получения	Сорт концентрата	MoS ₂ , % мас., не менее	Mo, % мас., не менее	Примеси в концентрате, % мас., не более							Примечание
				As	P	Cu	SiO ₂	H ₂ O	Sn	W	
Флотация	KM-1	83,4	50	0,07	0,07	0,5	5,0	4,0	0,07	-	Для ферромolibдена высших марок
	KM-2	80,1	48	0,07	0,07	1,0	7,0	4,0	0,07	-	
	KM-3	78,4	47	0,07	0,15	2,0	9,0	4,0	0,07	-	Для низших марок
Гидрометаллургия	KMG-1	83,4	50	0,10	0,05	0,15	3,0	-	0,05	3,0	-
	KMG-2	80,1	48	0,15	0,07	0,25	5,0	-	0,07	4,0	-

Таблица 7.2

Химический состав вольфрамито-молибденитовых концентратов
(г. Тырнауз, Россия)

Содержание компонентов, % мас., не менее				
WO ₃	Mo _(общ)	Mo _(сульфиды)	CaF ₂	SiO ₂
45–50	5–6	0,1–0,3	10–15	2–3