

ФТОРИРОВАНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ БИФТОРИДОМ АММОНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ

Запорожская государственная инженерная академия

Наведено результати кінетичного дослідження фторування оксиду алюмінію в температурному інтервалі 170...200 °С. Визначено величини констант швидкості та енергія активації процесу, складено кінетичне рівняння для розрахунку ступеню перетворення оксиду алюмінію за режимом спікання.

Приведены результаты кинетического исследования фторирования оксида алюминия в температурном интервале 170...200 °С. Определены величины констант скоростей и энергия активации процесса, приведено кинетическое уравнение для расчета степени превращения оксида алюминия в режиме спекания.

Введение. Эффективность применения фторидной технологии для вскрытия рудного материала – каолина Пологовского месторождения показана ранее в работах [1,2]. Фторирование каолина проводили одним из наиболее мощных фторирующих реагентов – гидродифторидом аммония. Были исследованы гидрохимический и термический способы фторирования.

Технологически гидрохимическое фторирование отличается простотой выполнения, однако процесс требует нескольких суток для его проведения. Кроме того, гидродифторид аммония в водном растворе пульпы гидролизуеться и поэтому активным фторирующим реагентом в нем всегда служит менее реакционноспособный фторид аммония.

Напротив, бифторид аммония более активен при спекании, потому что в интервале температур 126...229 °С находится в расплавленном состоянии, и, не подвергаясь разложению, энергично взаимодействует с оксидными составляющими, образуя гексафторидные комплексы. Применение гидродифторида аммония существенно ускоряет процесс фторирования и в режиме спекания фторирование осуществляется всего за 60...180 минут. Кроме того, реагент легко регенерируется и, многократно возвращаясь в замкнутый производственный цикл, делает технологию фторирования экологически более безопасной. Сравнительная оценка физико-химических свойств и особенностей действия фторидов аммония, как фторирующих реагентов, приведена в работе [3].

Все рудные материалы – многокомпонентные системы. Каждый из составляющих ее оксидных компонентов вносит свой вклад в общую картину термохимического поведения, поэтому изучение кинетики фторирования индивидуальных оксидов является важной теоретической задачей, позволяющей объяснить механизм процесса фторирования на практике в целом.

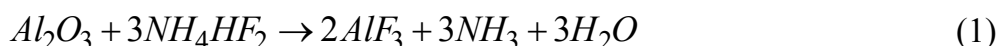
Анализ достижений. В работе [4] содержатся сведения о термодинамической оценке вероятности протекания реакции фторирования оксида алюминия гидродифторидом аммония. Однако имеющиеся данные отнесены к образованию конечного продукта – фторида алюминия, а не гексафторалюминатного комплекса, который образуется в реакционной смеси при спекании. В данной работе приведены данные о термографическом исследовании гидродифторирования оксида алюминия в температурном диапазоне от 100 до 800 °С. Показано, что термохимическое фторирование на различных этапах обработки (от спекания до пирогидролиза) сопровождается образованием целого ряда

фтористых соединений алюминия разного состава с различными, строго определенными температурными интервалами существования. Так, в условиях режима спекания, автором [4] выявлено образование комплексных гексафторалюминатных ассоциатов, содержащих от нескольких до одной молекул фторида аммония. Определенный интерес представляют сведения о приведенных для режима спекания величинах констант скоростей, энергии активации и полученном на их основании уравнении для расчета степени превращения оксида алюминия при фторировании. Проверка уравнения дала положительные результаты.

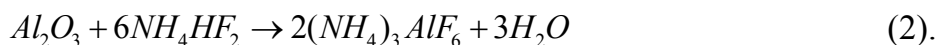
Данные о термодинамических параметрах фторирования оксида алюминия гидродифторидом аммония до гексафторидного комплекса алюминия в диапазоне температур 25...500 °С приведены в работе [5]. Автором показано, что образование гексафторалюмината аммония является экзотермическим процессом, термодинамически вероятным во всем исследуемом интервале. Однако каких либо сведений о механизме реакции образования гексафторалюмината аммония в работе [5] не содержится. Получить такую информацию можно при помощи кинетических исследований, поэтому изучение поведения индивидуального оксида алюминия при фторировании является актуальной задачей.

Постановка задачи эксперимента. Задачей исследования является изучение кинетики фторирования оксида алюминия гидродифторидом аммония в температурном интервале режима спекания 170...200 °С.

Основная часть исследования. Как показано ранее, гидродифторирование оксида алюминия может сопровождаться образованием фторида алюминия



или гексафторалюмината аммония



Был выполнен термодинамический анализ реакций (1) и (2) для режима спекания при помощи данных [4-6]. Расчеты показали, что образование комплексного гексафторалюмината термодинамически более вероятно: энергия Гиббса для реакции (2) составила $\Delta G^2_{473} = -373,3$ кДж, против значения $\Delta G^1_{473} = -192,3$ кДж, характеризующего вероятность образования простого фторида алюминия. Вместе с тем, предварительными опытами было зафиксировано выделение при спекании аммиака.

В основу материальных расчетов для проведения кинетического исследования положена реакция (2). С этой целью составляли реакционную смесь со стехиометрическим соотношением $Al_2O_3 : NH_4HF_2 = 1 : 6$. Смесь спекали в течение 180 минут при температурах 170, 180 и 200 °С. Скорость реакции фиксировали по выделению аммиака, который поглощался водным раствором, подкисленным соляной кислотой, в присутствии рН индикатора. По мере изменения окраски индикатора добавляли новые порции 0,5 н. раствора соляной кислоты, фиксируя время. После окончания спекания отбирали аликвотную часть раствора поглотителя, оттитровывали ее раствором щелочи и определяли степень превращения оксида алюминия во фторидный комплекс по соляной кислоте α при помощи отношения:

$$\alpha = \frac{C_{\tau_i}^{HCl} - C_{\tau_0}^{HCl}}{C_{общ}^{HCl}} \cdot 100 \% , \quad (3)$$

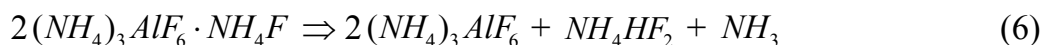
где $C_{\tau_0}^{HCl}$, $C_{\tau_i}^{HCl}$, $C_{общ}^{HCl}$ – концентрация кислоты, добавленной к раствору поглотителя в моменты времени $\tau = 0$ и τ_i , а также ее суммарная концентрация по окончании экспери-

мента, моль-экв·л⁻¹, соответственно.

Согласно схеме реакции (2), в системе не должно быть аммиака, причину его появления предстояло выяснить. Известно, что гидродифторид аммония начинает плавиться при температуре 126 °С, с этого момента в расплаве происходит энергичное образование первичных комплексных ассоциатов состава $(NH_4)_3AlF_6 \cdot nNH_4F$, которые при повышении температуры превращаются в промежуточный комплекс - $(NH_4)_3AlF_6 \cdot NH_4F$. Состав промежуточного комплекса, как удалось выяснить в результате эксперимента, остается неизменным в течение продолжительного времени. Однако по достижении температуры ~ 169 °С, соответствующей температуре превращения фторида аммония в гидродифторид аммония, промежуточный комплекс перестает быть устойчивым и начинает диссоциировать. Диссоциация активированного комплекса сопровождается образованием фторида аммония, который, в свою очередь, превращается в устойчивый до 229 °С расплав бифторида аммония. Превращение идет согласно схемам нижеприведенных реакций:



При суммарном рассмотрении процесса в системе появляется аммиак:



Действительно, в процессе спекания реакционной смеси при температуре 170 °С выделения аммиака не наблюдали вплоть до окончания сплавления. Аммиак начал выделяться только на 180-й минуте от начала эксперимента и, скорее всего, за счет внутреннего разогрева реакционной смеси (реакция экзотермична, ее $\Delta H_{473} = - 350$ кДж). Скорость процесса при температуре 170 °С оказалась минимальной.

Спекание при температуре 180 °С происходило с ускоренным выделением аммиака в течение первого часа от начала опыта, которое затем полностью прекращалось до окончания спекания. Скорость процесса при температуре 180 °С, как показали расчеты константы скорости, выполненные двумя способами, оказалась максимальной.

При спекании реакционной смеси при температуре 200 °С аммиак выделялся значительно медленнее, практически на протяжении всего эксперимента и, как показали оба способа вычисления константы скорости, при 200 °С она оказалась меньшей, чем при 180 °С.

Численные значения констант K при температуре 180 и 200 °С получены из кинетических данных с использованием первого способа расчета при помощи формулы:

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{a}{a-x}, \quad (7)$$

где τ – длительность спекания, мин; a – максимальная концентрация NH_3 ; x – концентрация NH_3 в момент времени τ_i .

Константу скорости процесса для температуры 170 °С рассчитывали косвенно с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_{акт}}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \right], \quad (8)$$

где K_0 – константа скорости, мин⁻¹; $E_{акт}$ – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T_1, T_2 – соответственно начальная и

конечная температура спекания, К.

Необходимое для расчета значение энергии активации процесса фторирования определяли по формуле:

$$E_{акт} = \frac{R \cdot \ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}, \quad (9)$$

где K_{T1} , K_{T2} – константа скорости при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Вычисленные значения констант этим способом соответствуют величинам: $K_{170} = 0,02506 \text{ мин}^{-1}$, $K_{180} = 0,05018 \text{ мин}^{-1}$ и $K_{200} = 0,01367 \text{ мин}^{-1}$.

При графическом изображении кинетических данных получили строго линейную зависимость $\ln \frac{a}{a-x}$ от τ , как для 180 °С, так и для 200 °С, а расчетные значения констант полностью совпадали со значениями, найденными при графическом построении. Линейная зависимость указала также на первый порядок реакции по аммиаку, что и ожидалось получить согласно уравнению реакции (6).

Второй способ расчета констант проводили при помощи метода Ерофеева- Колмогорова [7]. Для расчета константы скорости использовали уравнение, которое представляли в виде:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \cdot \lg \tau + \lg K' - \lg \lg e, \quad (10)$$

где α – степень выделения аммиака; n – показатель, характеризующий порядок реакции; K' – кажущаяся константа скорости реакции.

Величину показателя n находили, определяя тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$.

Значение K' получали графически, определяя величину $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ при $\lg \tau = 0$ и подставляя найденное значение в уравнение (9). Истинную константу скорости реакции K определяли по уравнению Саковича:

$$\lg K = \lg n + \frac{\lg K'}{n}. \quad (11)$$

Данные для расчета констант скоростей и энергии активации фторирования оксида алюминия приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Константы скорости фторирования оксида алюминия

$T, \text{ К}$	$\tau, \text{ мин}$	$\lg \tau$	α	$\lg[-\lg(1 - \alpha)]$	n	$\lg K''$	$\lg K'$	$K, \text{ мин}^{-1}$	$E_{\text{акт}}$
453	10	1,00	0,20	-1,01	1,05	-2,0	-1,88376	0,01306	21,579 кДж· моль ⁻¹
	20	1,30	0,40	-0,65					
	30	1,48	0,60	-0,40					
	60	1,78	0,80	-0,16					
473	25	1,40	0,11	-1,30	1,56	-3,4	-1,98949	0,01025	
	35	1,54	0,22	-0,97					
	47	1,67	0,33	-0,77					
	60	1,78	0,44	-0,60					
	70	1,85	0,56	-0,45					
	100	2,00	0,67	-0,33					
	125	2,10	0,78	-0,18					
	150	2,18	0,89	-0,02					

Расчетные данные подтвердили большее значение скорости реакции при темпера-

туре 180 °С и первый порядок реакции по аммиаку ($n = 1,05$).

Для составления кинетического уравнения реакции фторирования использовано уравнение сокращающейся сферы [7]:

$$\alpha = 1 - \left[1 - K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт}}{R \cdot T}\right) \cdot \tau \right]^3, \quad (12)$$

где T – температура, К.

С помощью статистических преобразований предпринята попытка подобрать кинетическое уравнение для приблизительного расчета степени превращения оксида алюминия во фторидный комплекс в режиме спекания при достаточно узком температурном интервале от 170 до 200 °С. Это уравнение представлено в виде:

$$\alpha = 1 - \left[1 - 1,09 \cdot \exp\left(-\frac{21579}{8,314 \cdot T}\right) \cdot \tau \right]^3, \quad (13)$$

где $K_0 = 1,09 \text{ мин}^{-1}$ ($0,01817 \text{ с}^{-1}$) – константа скорости; $E_{акт} = 21,579 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ – энергия активации, численное значение которой соответствует диффузионной области реагирования.

Выводы

1. Выяснен механизм реакции фторирования оксида алюминия гидродифторидом аммония. Фторирование идет с образованием промежуточного гексафторалюмината, содержащего одну молекулу фторида аммония. Ассоциат разрушается при температуре более 170 °С с образованием гексафторидного комплекса алюминия, гидродифторида аммония и аммиака.

2. Кинетическим исследованием показано, что реакция гидродифторирования оксида алюминия проходит на 80 % за 60 минут с максимальной скоростью при температуре 180 °С и является реакцией первого порядка ($n = 1,05$).

3. Определена энергия активации реакции и предложено кинетическое уравнение для приблизительной оценки степени превращения оксида алюминия во фторидный комплекс. Энергия активации процесса соответствует диффузионной области реагирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы использования фторидной технологии для переработки небокситового сырья / [Ю. П. Насекан, В. П. Коляда, Е. В. Мезенцева, Д. А. Листопад] // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: ЗДІА, 2010. – Вип. 22. – С. 31-39.
2. О гидрохимическом вскрытии кремнезема из каолина фторидным методом / [Ю. П. Насекан, И. Ф. Червоный, В. П. Коляда, Е. В. Мезенцева] // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: ЗДІА, 2010. – Вип. 23. – С. 30-36.
3. Раков Э. Г. Химия и технология неорганических фторидов / Э. Г. Раков. – М.: Издательство МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1990. – 162 с.
4. Крайденко Р. И. Фтораммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. хим. наук: спец. 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» / Р. И. Крайденко. – Томск, 2008. – 21 с.
5. Демьянова Л. П. Фторидный способ переработки кварцсодержащего сырья Приамурья с получением высококремнистых продуктов: дисс. канд. техн. наук: 05.17.11 / Демьянова Лариса Петровна. – Томск, 2009. – 123 с.
6. Карапетьянц М. Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 470 с.

7. Будников П. П. Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинслинг. – М.: Издательство литературы по строительству, 1965. – 476 с.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2011 р.
Рецензент, проф. Ю.П. Насекан