**Мельниченко, Евгения Ивановна.**

## Оксифториды и фторометаллы аммония в химии и технологии редких металлов : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.01. - Владивосток, 1999. - 364 с.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Мельниченко, Евгения Ивановна

ВВЕДЕНИЕ.

Глава 1. Оксифториды и фторометаллаты аммония - важнейшие продукты фторидных технологий.

1.1. Гидродифторид аммония - перспективный реагент фторидной металлургии.

1.1.1. Физические свойства ЫЬЦНРг.

1.1.2. Химические свойства МЕЦНРг.

1.1.3. ИКЦНРг как химическое сырье.

1.1.4. Методы получения 1"Ш4НР2.

1.1.5. Регенерация МНдНЕг из водных растворов и газовых потоков

1.2. Фторо- и оксофторометаллаты аммония.

1.2.1. Фтораммониевые соли непереходных металлов.

1.2.2. Фторо- и оксофторометаллаты переходных металлов.

1.2.3. Термические свойства фтораммониевых солей.

1.3. Оксифториды переходных металлов.

1.4. Фторидная металлургия - новое направление в технологии редких металлов.

1.5. Выводы из литературного обзора и предпосылки исследования.

Глава 2. Методы исследования и использованные материалы.

2.1. Термоаналитические методы (ДТА, ТГА, ДСК, тензиметрия).

2.2. Рентгенофазовый анализ.

2.3. Химический, атомно-абсорбционный, спектральный и нейгронно-активационный анализ.

2.4. Спектроскопические методы (инфракрасная, рентгеноэлектронная спектроскопия, ЯМР 19Б высокого разрешения и широких линий, ПМР)

2.5. Масс-спектрометрия.

2.6. Использованные вещества.

2.7. Описание лабораторных установок.

2.8. Методы изучения реакций с кислотами, щелочами, Н202.

2.9. Биотестирование.,.

Глава 3. Оксифториды, фторо- и оксофторотитанаты аммония. Переработка ильменитов.

3.1. Механизм возгонки титана.

3.1.1. Химический состав возгона.

3.1.2. Оксофторотитанаты аммония (^Н4)2-хТЮ0>б5хРб-23х.

3.1.3. Оксифториды титана ТЮг-хРгх.

3.2. Взаимодействие диоксида титана и титансодержащих минералов с NH4HF2.

3.3. Кинетика возгонки титана из фторотитанатов аммония.

3.4. Пирогидролиз смеси (NH4)2TiF6 и (NH4)2SiF6.

3.5.Условия получения диоксида титана из возгонов.

3.6. Восстановление фторидных шламов водородом.

3.7. Пирогидролиз железных шламов и получение Fe203 из ильменитов

Глава 4. Химические свойства фтороцирконатов аммония. Переработка циркониевого концентрата.

4.1. Химические свойства фтороцирконатов аммония реакции в водных растворах).

4.1.1. Взаимодействие NH4ZrF5 с нитратами двухвалентных металлов.

4.1.2. Взаимодействие (NH4)2ZrF6 с нитратами двухвалентных металлов.

4.1.3. Взаимодействие (NH4)3ZrF7 с нитратами двухвалентных металлов.

4.1.4. Свойства фтороцирконатов двухвалентных металлов.

4.2. Переработка циркониевых концентратов Алгамы гидродифторидом аммония.

4.2.1. Существующие способы переработки циркониевого минерального сырья.

4.2.2. NH4HF2 - эффективный реагент для вскрытия концентратов

Алгамы.

4.2.2.1 .Фторирование концентрата гидродифторидом аммония . 124 4.2.2.2. Фторирование при избытке и недостатке NH4HF2.

4.2.3. Обескремнивание концентратов.

4.2.3.1. Кинетика возгонки (NH4)2SiF6.

4.2.3.2. Кинетика обескремнивания концентрата. 4.2.4. Получение фтороцирконатов аммония и «чернового» Zr02 и из концентрата.

4.2.5. Кинетика возгонки ZrF4.

4.2.6. Поведение примесей при обескремнивании концентрата и извлечении ZrF4.

4.2.6.1. Пути и формы концентрирования вольфрама.

4.2.6.2. Поведение радиоактивных элементов

4.2.7. Пирогидролиз ZrF4.

Глава 5. Оксифториды и оксофторовольфраматы аммония. Фторирование W и шеелитового концентрата «парами» NH4HF2.

5.1. Современные технологии переработки вольфрамовых концентратов.

5.2. Термические свойства оксофторовольфраматов аммония.

5.2.1. Термические свойства (NH4)3W02F5 и (NH4)2W02F4.

5.2.2. Механизм термического разложения (NH4)2W0(02)F4-H

5.2.3. Измерение энтальпий термического разложения (NH4)3W02F5.

5.3. Взаимодействие диоксофторовольфраматов аммония с фтористым водородом.

5.4. Фторирование W03 парообразным NH4HF2.

5.5. Изучение возгонки вольфрама из шеелитовых концентратов.

5.5.1. Фторирование 70 %-ного ("богатого") концентрата.

5.5.2. Фторирование 14,4 %-ного ("бедного")концентрата.

5.5.3. Интенсификация возгонки вольфрама.

5.6. Улавливание вольфрама из газовых потоков.

5.7. Синтез и исследование строения оксифторидов вольфрама.

5.7.1. Условия синтеза и состав.

5.7.2. ИК спектры.

5.7.3. Исследование методом ЯМР широких линий на ядрах 19F и 'Н.

5.7.4. Исследование методом РЭС.

5.7.5. Нейтронографическое исследование.

5.7.6. Вероятные формулы и строение оксифторидов вольфрама

5.7.7. Термические свойства оксифторидов вольфрама.

5.7.8. Масс-спектрометрическое исследование оксифторида вольфрама.

5.7.9. Исследование реакций оксифторидов вольфрама и разработка методов определения их химического состава.

5.7.9.1. Взаимодействие с кислотами, щелочами, пероксидом водорода.

5.7.9.2. Взаимодействие с кислородом воздуха.

5.7.9.3. Взаимодействие с парами воды.

5.7.9.4. Взаимодействие с водородом.

5.7.9.5. Взаимодействие с фтором.

Глава 6. Оксофторомолибдаты аммония и оксифториды молибдена.

6.1. Термическое разложение (NH4)2Mo02F4.

6.2. Синтез и термические свойства NH4M0O3F.

6.3. Поведение оксофторомолибдатов аммония в «парах» NH4HF2.

6.4. Синтез и термические свойства оксифторидов молибдена.

6.5. Давление и энтальпия разложения .оксифторида молибдена.

6.6. Химические свойства оксифторидов молибдена.

6.6.1. Взаимодействие со щелочами.

6.6.2. Взаимодействие с кислородом.

6.6.3. Взаимодействие с парами воды.

6.6.4. Взаимодействие с водородом.

Глава 7. Аммонийсодержащие оксифториды хрома.

7.1. Фторирование оксидов хрома гидродифторидом аммония.

7.1.1. Фторирование СЮз.

7.1.2. Термические свойства (ЫН^зСгРб.

7.1.3. Взаимодействие других оксидов хрома с ]ЧН4НР2.

7.2. Термические свойства оксифторидов хрома.

Глава 8. Термические свойства (ЫН4)3А1Рб и (ЫН4)зРеР6.

Взаимодействие металлов, оксидов и фторидов с N114? и М^НБг.

8.1 Термическое разложение (]ЧН4)зА1Рб и {ЫН4)зРеРб.

8.2. Взаимодействие А1 и Ъх и их соединений с МН4НР2 и ЫН4Р.

8.2.1. Взаимодействие алюминия и циркония с НН4НР2.

8.2.2. Взаимодействие соединений алюминия с КРЦНР2 и МНЦР

8.2.3. Взаимодействие Zr02 с N^^2 и фтороцирконатами аммония

8.2.4. Взаимодействие А1Р3 и с парами N114?.

Глава 9. Получение Н281Рб и НК Биоцидные свойства «белой сажи».

9.1. Окисление паров, содержащих аммиак, НР и (КН4)281Рб.

9.1.1. Окисление паров 1МН4Нр2.

9.1.2. Окисление паров ^Н4)281Р6.

9.1.3. Окисление паров смеси №[4^2 и (1"Ш4)281Рб.

9.2. Биоцидные свойства (НН4)281Рб и продуктов его гидролиза.

9.2.1. ИК спектроскопические исследования гидролизного 8Ю2.

9.2.2. Биоцидное действие на плесневые грибы и бактерии.

9.2.3. Биотестирование на устойчивость к морским обрастателям (личинкам Ва1аш18 ипрол^ш).

9.2.4. Механизм биоцидного действия гидролизного 8Ю2.

Глава 10. Извлечение редких металлов из руд с помощью гидродифторида аммония. Принципиальные технологические схемы обогащения и переработки концентратов.

10.1. Термодинамические расчеты и кинетические особенности реакций твердофазного фторирования гидродифторидом аммония.

10.2. Принципиальные технологические схемы получения соединений редких металлов из минерального сырья.

10.2.1. Получение соединений вольфрама из шеелитового концентрата.

10.2.2. Получение диоксида титана из ильменитового концентрата

10.2.3. Переработка циркониевого концентрата.

10.2.4. Химическое обогащение флюоритового концентрата.

10.2.5. Переработка золото-и серебросодержащих руд.

10.2.5.1. Концентрирование тонкодисперсного золота.

10.2.5.2. Переработка золотосеребряной руды.

ВЫВОДЫ.