



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **896805**

A

(51) 4 В 01 J 3/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 2731834/23-26

(22) 23.01.79

(46) 23.08.88 Бюл. № 31

(72) Ф.С.Воройский, А.И.Сухановская,
Р.А.Татевосян, Е.Д.Шигина и А.Н.Вас-
нев

(53) 66.046.8(088.8)

(56) May I., Powl J.J. Analitica Chi-
mica acta, 33, 648-654, 1965.

Woolley I.F., Analyst. n. 100, 896-
898, 1975.

(54)(57) 1. АВТОКЛАВ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ
ТРУДНОРАСТВОРИМОЙ ПРОБЫ, содержащий
металлический корпус с крышкой, фто-
ропластовую реакционную камеру, вы-
полненную из двух сообщающихся между
собой коаксиально установленных ста-
канов с крышкой, внутренняя поверх-
ность которой выполнена конической,

и средства для герметизации корпуса,
отличающийся тем, что, с
целью расширения области применения,
дно внутреннего стакана расположе-
но с зазором над дном внешнего ста-
кана, крышка реакционной камеры имеет
направление конусности внутрь реак-
ционной камеры, снаружи корпуса раз-
мещен нагреватель, а крышка корпуса
снабжена коаксиально установленным
теплообменником.

2. Автоклав по п. 1, отли-
чающийся тем, что, с целью
повышения надежности герметизации и
упрощения эксплуатации устройства,
средства для герметизации выполнены
в виде тяг или прижимных винтов, рас-
положенных снаружи корпуса с нагрева-
телем.

(19) **SU** (11) **896805**
A

Настоящее изобретение относится к устройствам для проведения химических реакций при повышенных температурах и давлениях, в частности для деструкции труднорастворимых веществ, и может найти применение в химической, металлургической, пищевой промышленности, в геологии, на предприятиях оптического стекловарения и в других отраслях народного хозяйства.

Деструкция (вскрытие или растворение) труднорастворимых объектов исследования (анализа) возможна в газовой или жидкой фазах и проводится преимущественно при высоких температурах и давлениях.

Вскрытие в газовой фазе эффективнее в связи с повышенным массообменом, что ускоряет процесс деструкции препарата. Выполнение вскрытия вещества в газовой фазе наиболее целесообразно, если в процессе реакции образуется легколетучее вещество. Так, например при вскрытиидвуокиси кремния, легированной оксидами металлов стекол, кристаллов на основе двуокиси кремния или минералов в парах фтористоводородной кислоты, образуется летучий тетрафторид кремния, который испаряется с поверхности твердых частиц продукта, тем самым сдвигая равновесие реакции. Тетрафторид кремния конденсируется в жидкой фтористоводородной кислоте с образованием комплексной фторкремниевой кислоты. При этом, наряду с разложением продукта происходит обогащение примесей на остатках фторидов металлов (для стекол, кристаллов, минералов), либо на носителе при анализе кремния или двуокиси кремния. Одновременно идет очистка исходной фтористоводородной кислоты путем обычной перегонки с концентрированием примесей фтористоводородной кислоты в жидкой фазе.

Однако вскрытие оксидов металлов, таких как оксиды алюминия, ниобия, тантала, титана, циркония, в газовой фазе (парах фтористоводородной кислоты) нецелесообразно. Образующиеся в газовой фазе на поверхности частиц образца фториды металлов блокируют нижележащие слои вещества и реакция до конца при этом проходит с большим трудом и в длительное время. Вскрытие оксидов металлов в жидкой фазе ускоряется за счет растворения продуктов реакции в кислоте с образованием

хорошо растворимых комплексных кислот. Реакция в этом случае проходит быстро и до конца.

Известно устройство для растворения горных пород и тугоплавких материалов в кислотах при высоких температурах и давлениях.

Известно устройство для вскрытия материалов особой чистоты в паровой фазе растворителя.

Устройства содержат внешний защитный корпус, выполненный в виде металлического стакана с крышкой, реакционную камеру, выполненную из химически стойкого материала, средства для герметизации и систему нагрева.

Известные устройства предназначены и могут быть использованы только для проведения процессов в жидкой или газовой фазе.

Кроме того, известные устройства обладают существенными недостатками, обуславливающими сложность эксплуатации и низкую надежность работы вследствие того, что герметизирующее усилие создается затягиванием резьбы большого диаметра, что требует значительной физической силы, расположение герметизирующих поверхностей внутри устройства исключает возможность контроля за герметичностью реакционной камеры в процессе работы, непосредственный контакт герметизирующих поверхностей с металлом внешнего защитного корпуса создает предпосылки в случае недостаточной герметичности реакционной камеры для попадания в нее продуктов коррозии металла и, следовательно, загрязнения пробы. Применение отдельного устройства для нагревания с его системой терморегулирования не обеспечивает оптимальных температурных условий в зоне прохождения реакции, приводит к непроизводительной затрате энергии и времени для выполнения вскрытия.

Целью изобретения является расширение области применения автоклава, повышение надежности герметизации и упрощение эксплуатации устройства.

Поставленная цель достигается тем, что в автоклаве для аналитических целей, содержащем металлический корпус с крышкой, фторопластовую реакционную камеру, выполненную из двух, соприкасающихся между собой, коаксиально установленных стаканов с крышкой, внутренняя поверхность которой выполнена ко-

нической, и средства для герметизации корпуса, днище внутреннего стакана расположено с зазором над днищем внешнего стакана, крышка реакционной камеры имеет направление конусности внутрь реакционной камеры, снаружи корпуса размещен нагреватель, а крышка корпуса снабжена коаксиально установленным теплообменником.

Предпочтительнее средства для герметизации выполнить в виде тяг или прижимных винтов, расположенных снаружи корпуса с нагревателем.

На чертеже представлена схема устройства.

В металлическом корпусе 1 установлен фторопластовый стакан 2 с фланцем, а также фторопластовый стакан 3 с фланцем и отверстиями 4, обеспечивающими обмен продуктами реакции между полостью стаканов 2 и 3. Фторопластовые стаканы 2 и 3 закрыты фторопластовой крышкой 5 с фланцем, образующей внутреннюю полость 6, сообщающуюся с полостями обоих стаканов, причем боковые стенки ее выполнены в виде цилиндра, а верхняя стенка представляет собой коническую поверхность 7, вершина которой направлена внутрь реакционной камеры. На фторопластовую крышку 5 устанавливается металлическая крышка 8 с фланцем и теплообменником 9. Цилиндрическая часть корпуса 1 охвачена нагревательным элементом 10 и слоем 11 термоизоляции, закрытыми кожухом 12.

Датчиками температуры в зонах нагрева корпуса автоклава и теплообменного устройства его крышки служат термодатчики 13 и 13'. Подвод тепла к теплообменнику производится при помощи нагревательного элемента 14, а охлаждение — прокачкой через штуцерные вводы 15 и 15' жидкости, например, воды от водопроводной сети.

Средства герметизации 16 автоклава (например тяги или трубки с прижимными винтами) крепятся к фланцам корпуса 1 и металлической крышки 8 вне зоны действия высоких температур.

При проведении вскрытия в газовой фазе навеску анализируемого препарата помещают во внутренний фторопластовый стакан 3, а растворитель заливают во внешний фторопластовый стакан 2. Стакан 3 устанавливают в стакан 2, помещают их в металлический корпус 1, закрывают сначала фтороплас-

товой, а затем металлической крышками 5 и 8, соединяют фланцы металлического корпуса 1 и крышки 8 средствами герметизации и включают нагревательный элемент 10 через регулирующий прибор (например, милливольтметр МР-64-02 или КСП-4) в сеть электропитания.

После достижения внутри устройства требуемой температуры (до 10 мин) образец выдерживается в автоклаве необходимое время. При этом растворитель переходит в газообразное состояние и через отверстия 4 поступает в полость внутреннего стакана, где он взаимодействует с веществом образца. Образующиеся летучие продукты реакции диффундируют через отверстия 4 во внешний стакан и конденсируются в жидкой фазе с образованием растворимого соединения. Концентрация летучих продуктов реакции во внутреннем стакане уменьшается и за счет этого создаются условия обмена газообразными продуктами реакции между обеими полостями фторопластовых стаканов. По окончании времени прохождения реакции вскрытия нагревательный элемент 10 отключают от сети питания и дают выдержку 15-30 мин в зависимости от температуры окружающей среды на время остывания устройства, в течение которого происходит полная перегонка растворителя и газообразных продуктов его взаимодействия с образцом в полость внешнего фторопластового стакана 2. Высокая герметичность внутри устройства обеспечивается за счет дополнительного усилия, создаваемого средствами герметизации (тягами или трубами с прижимными винтами), поскольку термическое расширение последних существенно ниже, чем у стенок корпуса устройства. Контроль за герметичностью в процессе работы осуществляется с помощью индикаторной бумаги, подносимой к месту стыка фланцев внешнего фторопластового стакана 2 и фторопластовой крышки 5. Отсутствие контакта узла герметизации индикаторного нагревательного устройства со средствами терморегулирования — оптимальные температурные и энергетические условия проведения реакции.

По окончании охлаждения устройства его открывают, вынимают фторопластовые стаканы 2 и 3 из металлического

корпуса 1 и переносят образец в рабочую посуду.

При деструкции веществ, у которых продукты реакции обладают невысокой летучестью, целесообразно проводить процесс в условиях нагрева стенок полости фторопластовой крышки 5. В указанном случае вода из теплообменника 9 металлической крышки 8 удаляется, а нагревательный элемент 14 включают в сеть через регулирующий прибор аналогично тому, как было описано для нагревательного элемента 10. Включение нагревательного элемента 14 производят по истечении необходимого времени, после чего производят открывание устройства или подачу в теплообменник 9 охлаждающей жидкости.

При вскрытии образцов в жидкой фазе навеску образца помещают во внутренний фторопластовый стакан 3, а растворитель наливают во внешний стакан 2. Порядок остальных операций тот же, что и при проведении вскрытия в газовой фазе. Однако, при этом производят интенсивное охлаждение стенок полости фторопластовой крышки 5 устройства, подавая в процессе работы в теплообменное устройство охлаждающую жидкость.

Пример 1. Вскрытие в газовой фазе.

Для вскрытия, например, силикатных продуктов навеска препарата помещается во фторопластовый стакан 3, дно которого находится на относительно малом расстоянии от дна фторопластового стакана 2 (длина стакана 3 равна 3/4 от глубины стакана 2). Во фторопластовый стакан 2 заливается фтористоводородная кислота. После сборки автоклава и его герметизации включается питание нагревательных элементов 10 и 14, а температура в зоне их действия доводится соответственно до 200 и 220°C. Экспериментально установлено, что вскрытие (отгонка кремния) заканчивается через 30 мин, работы в этом режиме. После этого отключается нагревательный элемент 10 и, когда температура во внешней реакционной полости понизится до 120-100°, отключается питание нагревательного элемента 14 теплообменника. Это необходимо для того, чтобы не происходила конденсация паров кислоты на стенках крышки и ее конусе и таким образом предотвращалось попа-

дание жидкой фазы на концентрат во внутренней реакционной полости. После полного остывания автоклава до температуры, близкой к комнатной, его вскрывают и извлекают концентрат для последующих операций анализа.

Использование в этом режиме удлиненного варианта фторопластового стакана 3 обеспечивает увеличение объема внутренней реакционной полости (объем стакана плюс объем внутренней полости 6 крышки 5), что позволяет быстро отогнать кремний без значительного пересыщения газовой фазы, а нагрев стенок фторопластовой крышки до более высоких температур (относительно стенок стакана 2) делает газовую фазу "сухой", что позволяет перегнать весь кремний в жидкую фазу, где он связывается в H_2SiF_6 , имеющую очень низкую упругость паров. При таком режиме вскрытия получают сухой концентрат, который подвергают спектральному анализу без дополнительных операций: кремний в концентрате отсутствует.

При вскрытии в газовой фазе борсодержащих веществ, а также оксидов мышьяка, германия или сурьмы температура во внутренней реакционной полости устанавливается на уровне 250°C, а во внешней остается в пределах 200°C.

Пример 2. Комбинированное вскрытие.

При вскрытии композиционных материалов, например, окиси кремния, легированного оксидами титана, циркония или ниобия в количествах 20-40 мас.%, процедура вскрытия усложняется: вскрытие в газовой фазе позволяет отогнать кремний, но титан, цирконий или ниобий переходят в нерастворимые фторидные соединения, которые могут перейти в растворимое соединение только при образовании фторидных комплексных кислот в присутствии жидкой фазы фтористоводородной кислоты.

В данном варианте вскрытия навеска препарата помещается во внутренний реактор (фторопластовый стакан 3) той же формы, что и при вскрытии в газовой фазе, а кислота заливается во внешний реактор. Первая стадия вскрытия (отгонка кремния) выполняется в описанном в п. 1 режиме. Через 30 мин отключается нагрев тепло-

обменного устройства и через 10 мин после этого включается его охлаждение подачей водопроводной воды через штуцерный ввод 15. При этом в полости 6 крышки 5 температура падает на 40–50°, а ее стенки охлаждаются еще более значительно, в результате чего начинается конденсация фтористоводородной кислоты, которая поступает во фторопластовый стакан 3 с образцом. Через 15–20 мин охлаждение отключается (за это время конденсируется около 5–7 мл кислоты) и во внутренней реакционной камере, опущенной в горячую зону, идет жидкофазное вскрытие. Через 15–20 мин вскрытие полностью заканчивается, отключается питание нагревательного элемента 10 и после охлаждения автоклава из фторопластового стакана 3 извлекается раствор, содержащий фтористоводородную кислоту, комплексную кислоту титана, циркония или ниобия и следы гексофторкремниевой кислоты. Так как последующим этапом анализа является стадия концентрирования (ионнообменного или экстракционного), то следы кремния не мешают.

Пример 3. Вскрытие в жидкой фазе.

Вскрытие в жидкой фазе применяется для оксидов металлов, не образующих с молекулами растворителя (кислоты) летучих соединений. К таким оксидам относятся диоксиды титана и циркония, пентоксиды ниобия и титана, оксид алюминия, оксиды германия, цинка и др. Этот метод применим лишь в тех случаях, когда величина холостого опыта лимитируется не очень жестко.

Навеска препарата при этом варианте вскрытия вместе с кислотой помещается во фторопластовый стакан 2, фторопластовый стакан 3 не используется. После герметизации автоклава включается питание на нагревательные элементы 10 и 14. Вскрытие проходит от 15–20 мин до нескольких часов (в зависимости от химической природы вещества) при температурах от 200 до 250°C. После завершения процесса питание с нагревателей отключается, он охлаждается и вскрывается с последующим извлечением раствора из фторопластового стакана 2.

Пример 4. Вскрытие в жидкой фазе, очищенной внутриавтоклавной перегонкой.

Этот метод применяется, когда уровень примесей в образце нормируется по $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ %. Даже при автоклавном методе вскрытия, когда процесс идет при стехиометрических соотношениях препарата и растворителя (т.е. на 1 г препарата 3–4 мл кислоты), для выполнения анализа требуется кислота с содержанием примесей по $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ %. В продаже таких кислот нет (даже марки ОСЧ).

В данном случае навеска препарата помещается во фторопластовый стакан 3, выполненный в укороченном варианте (его длина – порядка 1/2 от глубины фторопластового стакана 2), а растворитель помещается во фторопластовый стакан 2. Укороченный вариант фторопластового стакана не позволяет поддерживать в нижней зоне внутренней реакционной камеры достаточно высокую температуру и одновременно обеспечивать более гибкую манипуляцию температурой в обеих зонах.

Работа собранного автоклава начинается с включения нагревательного элемента 10 и вывода автоклава на режим ($T = 200^\circ\text{C}$, давление – 60 атм). Затем на короткое время (15–20 мин) включается подача воды в теплообменник крышки. Температура стенок крышки и в верхней области внутренней полости реакционной камеры падает, что приводит к конденсации паров на конусе и стенках. С конуса растворитель попадает во внутренний реактор на препарат. Далее охлаждение отключается и включается питание нагревательного элемента 14, с целью выравнивания температуры в обеих зонах. Это позволяет произвести полное растворение препарата в течение короткого отрезка времени – от 15 мин до 2–3 ч в зависимости от его химической природы или технологии его получения (для оксида алюминия, прокаленного при 1500°C, необходимо несколько часов). После окончания вскрытия отключается питание с нагревательного элемента 10. Через 20–30 мин температура во внешней полости реакционной камеры снижается до 80–100°C и избыточная кислота из внутренней полости отгоняется во внешнюю. Затем отключается питание нагревательного элемента теплообменника. При дальнейшем охлаждении автоклава стенки внешней полости реакционной камеры (фторопластовый

стакан 2) остаются постоянно холоднее стенок фторопластовой крышки, поэтому в раствор препарата почти не вносится избыточная кислота, которая мешала бы на последующих этапах анализа.

Применение указанного метода вскрытия позволило снизить величину холостого опыта до $1 \cdot 10^{-7}$ мас.%, а предел обнаружения анализа - до $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ %, и тем самым решить проблему анализа сырьевых продуктов для ВОЛС.

Пример 5. Внутриавтоклавная перегонка кислоты.

Для некоторых видов анализа (нейтрализация, установление кислотности среды, кристаллизация методом кислотного высаливания и т.д.) необходимо применение сверхчистых кислот, которые могут быть получены способом внутриавтоклавной перегонки.

Очистка кислоты при помощи заявляемого устройства сводится к следующим операциям. Исходная кислота заливается во фторопластовый стакан 2. В качестве приемника используется фторопластовый стакан 3, дном которого служит опорный фланец, а стенки выведены в полость 6 фторопластовой крышки 5 с некоторым зазором между их торцами и конической поверхностью 7 крышки 5. Таким образом, приемник находится полностью в холодной зоне, что уменьшает испарение конденсата и исключает брызгоунос. В собранном автоклаве включают первоначально нагревательный элемент 10, через 15-20 мин после выхода автоклава на режим $T = 200-220^\circ\text{C}$ включается подача охлаждающей воды в теплообменное устройство. Через 30-40 мин включения охлаждения нагрев отключается и автоклав охлаждается. После полного остывания автоклава подача воды в теплообменное устройство прекращается и автоклав вскрывают.

Автоклавная перегонка кислоты позволяет снизить содержание в ней при-

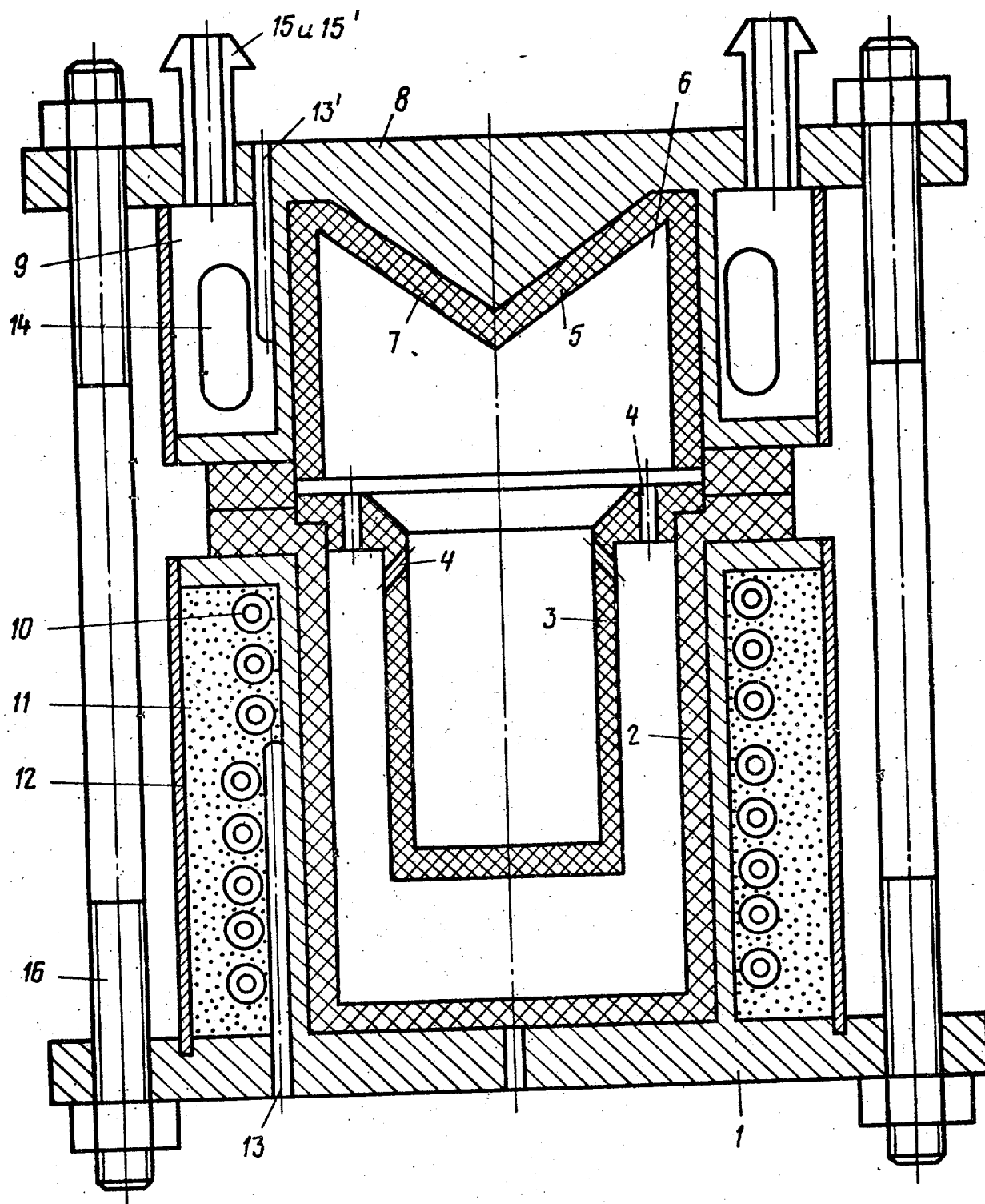
месей на 2-3 порядка. Так, установлено, что коэффициент очистки для железа

$$K = \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{кон}}} \approx 400$$

Оптимальные условия вскрытия, перегонки и их режимы найдены экспериментально.

Применение настоящего устройства позволило значительно расширить возможности автоклавного метода вскрытия. Так, помимо известных ранее методов вскрытия труднорастворимых веществ при высоких температурах и давлениях в жидкой и газовой фазах (этого нельзя было достигнуть на известных конструкциях автоклавов, пригодных для работы только в одном из указанных режимов), данное устройство позволило реализовать новые методы вскрытия: комбинированное вскрытие и вскрытие в жидкой фазе, очищенной внутриавтоклавной перегонкой. Как следствие этого снижена величина холостого опыта до $1 \cdot 10^{-7}$ мас.% и предел обнаружения до $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ % (в известных ранее устройствах предел обнаружения при жидкофазном вскрытии для разных примесей от 1 до $5 \cdot 10^{-5}$ %, а газофазного - не ниже $8 \cdot 10^{-6}$ %); расширен круг веществ, вскрываемых в газовой фазе. К последним следует отнести борсодержащие вещества, соединения мышьяка, германия и сурьмы (ранее вскрывались только силикаты).

Наличие в заявленном устройстве системы герметизации, выполненной в виде тяг и винтов, вынесенных из зоны действия высоких температур, позволило обеспечить высокую надежность герметизации автоклава, контроль герметизации в процессе работы, повышение стерильности получаемого концентрата и значительно облегчило эксплуатацию автоклава.



Составитель Н.Рудько

Редактор Н.Сильягина Техред М.Моргентал Корректор М.Шароши

Заказ 4407

Тираж 519

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4