

ФТОРИРОВАНИЕ ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ФТОРИДАМИ АММОНИЯ

© А.Н.Дьяченко, Р.И.Крайденко

Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 20 сентября 2007 г.

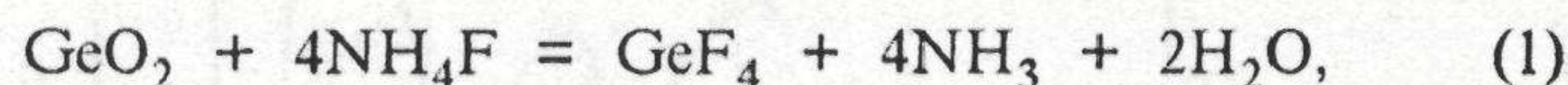
Предложен и исследован новый метод переработки германийсодержащего сырья до оксида германия, основанный на фторировании германийсодержащего сырья фторидами аммония с последующим сублимационным отделением гексафторогерманата аммония, его растворении и осаждении из раствора оксида германия. Рассчитана термодинамика и проведен термогравиметрический анализ процесса. Экспериментально исследована кинетика фторирования оксида германия гидродифторидом аммония. Предложена технологическая схема переработки германийсодержащего сырья с помощью фторида аммония.

Собственные минералы германия очень редки и не образуют промышленных месторождений. Источниками для получения германия служат продукты переработки сульфидных цинковых, медно-цинковых или свинцовых руд, а также зола от сжигания углей [1]. Применяемые технологии получения германия являются высокочрезвычайно затратными и экологически небезопасными. Пирометаллургический процесс переработки германийсодержащего сырья обычно проводят при 800–1800°C в восстановительной атмосфере. Германий переходит в газовую фазу, из которой далее выделяют чистый германиевый продукт [2]. Существует солянокислотный метод переработки германиевого концентрата [3]. Образующийся при этом тетрагидрофторид германия отгоняется, далее его подвергают вторичной дистилляции.

В данной работе предложен и исследован новый метод выделения оксида германия из германийсодержащего сырья с помощью фторидов аммония. Ранее были опубликованы работы посвященные фтороаммонийной переработке некоторых видов минерального сырья: циркона, ильменита, берилла и др. [4–8]. Фтороаммонийные технологии переработки минерального сырья приобретают все большую актуальность, что обусловлено возможностью практически полной регенерации фторидов аммония. Представляется возможным создать полностью замкнутый цикл фтороаммонийной переработки сырья с возвратом в процесс основного и единственного реагента – фторида или гидродифторида аммония. Схожесть некоторых физико-химических свойств германия и кремния позволяет спрогнозировать поведение его фтороаммонийных комплексов.

Рассчитана термодинамическая вероятность протекания реакций взаимодействия диоксида германия с фторидами аммония. В связи с отсутствием в литературе термодинамических данных о фтороаммонийном комплексе германия в расчетах принимали,

что фторирование диоксида германия фторидами аммония идет до образования тетрафторида германия:



Результаты термодинамического расчета приведены в таблице.

По рассчитанным значениям энергии Гиббса можно сделать вывод, что реакция фторирования диоксида германия фторидами аммония выше температуры 600 К идет в прямом направлении. Реакция фторирования диоксида германия гидродифторидом аммония начинается уже при 540 К и с повышением температуры протекает более полно.

Проведены термические исследования процесса гидродифторирования диоксида германия фторидами аммония. Эксперименты проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе – дериватографе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA instruments Universal V4.2E. Скорость нагрева образцов 5 град·мин⁻¹ в токе воздуха.

На рис. 1, а, б представлены термограммы взаимодействия оксида германия(IV) с фторидом и гидродифторидом аммония соответственно. Фторид и гидродифторид аммония брали с двукратным избытком относительно стехиометрии при условии, что в результате реакции образуется гексафторогерманат аммония.

Взаимодействие диоксида германия с фторидом и гидродифторидом аммония начинается при 45°C с образованием фтороаммонийного комплекса германия и выделением газообразных аммиака и воды. В случае реакции с фторидом аммония наблюдаются пики его плавления с разложением при 138°C, в слу-

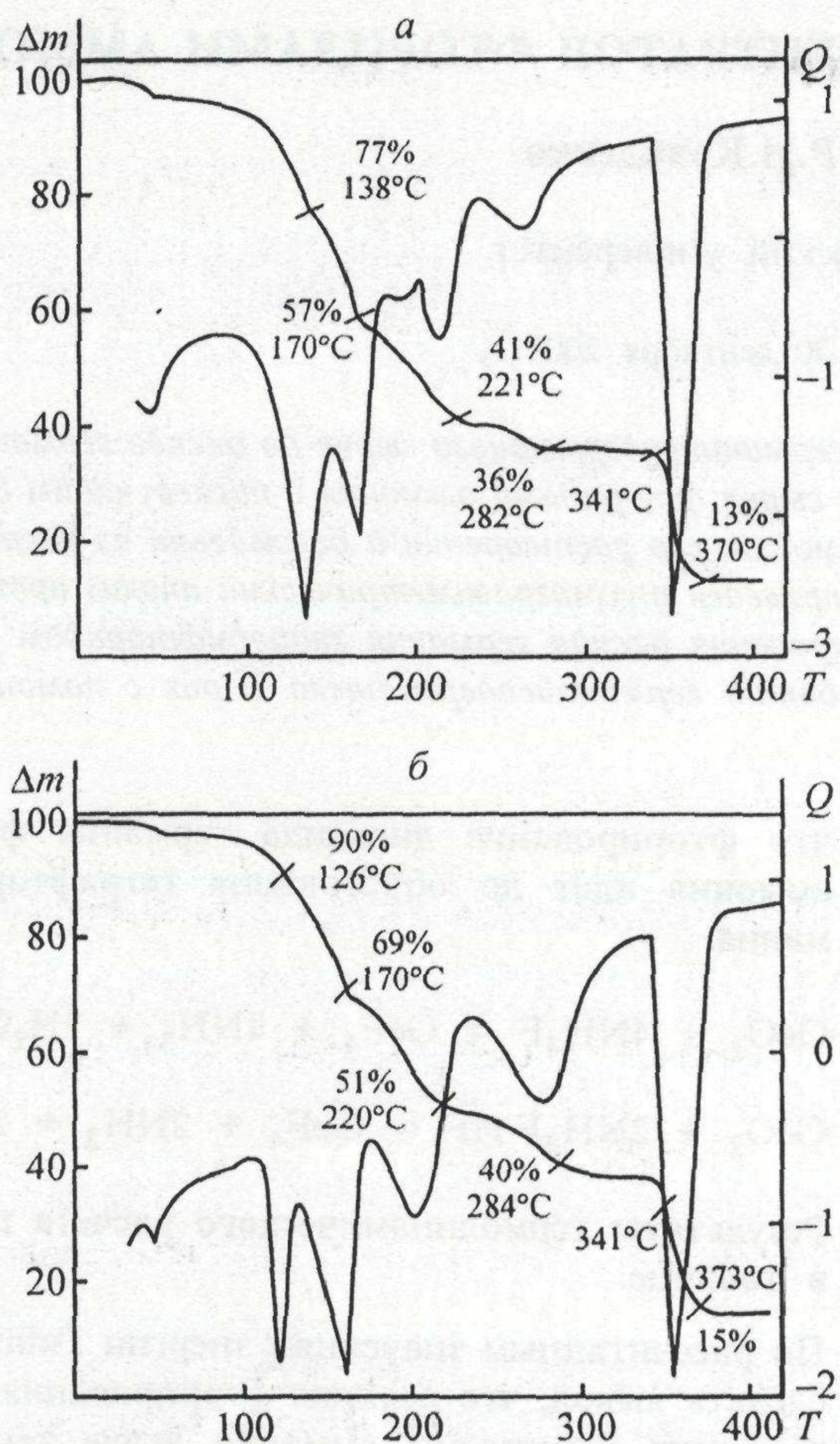


Рис. 1. Термограмма и кривая ТГА взаимодействия оксида германия(IV) с фторидом (а) и гидрофторидом аммония (б).
m – убыль массы (%), *Q* – тепловой поток (Вт·г⁻¹), *T* – температура (°С).

Изменение энергии Гиббса реакции фторирования диоксида германия фторидами аммония

T, K	ΔG, кДж, реакции	
	(1)	(2)
298	256.8	196
400	144.2	120.5
600	-75	-10.1
800	-292.8	-124.1
1000	-509.4	-225.7
1200	-725.2	-317.4

чае использования гидрофторида аммония пик плавления наблюдается при 126°С. Эти данные полностью согласуются с литературными [8].

При дальнейшем нагревании происходит реакция

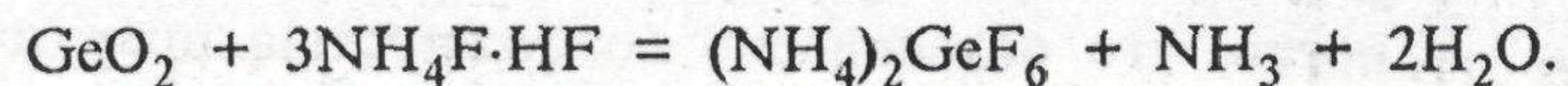
взаимодействия фторида и гидрофторида аммония с диоксидом германия. Здесь пики ДТА совпадают, различие в температурах менее 1%. Все процессы, происходящие в системах GeO₂-NH₄F и GeO₂-NH₄F·HF идентичны. В результате нагревания смеси образуется первоначальный фтороаммонийный комплекс германия (NH₄)₂GeF₆·nNH₄F который при 170°С разлагается до (NH₄)₂GeF₆·2NH₄F, далее при 221°С (NH₄)₂GeF₆·2NH₄F разлагается до (NH₄)₂GeF₆, который в свою очередь разлагается до NH₄GeF₅ при 285°С. При 340°С NH₄GeF₅ разлагается с выделением газообразных аммиака, фтороводорода и тетрафторида германия. Не успевший сублимироваться тетрафторид германия, вероятнее всего, при температуре 368°С взаимодействует с парами воды с образованием оксофторида германия.

Реакции взаимодействия GeO₂ с NH₄F и с NH₄F·HF экзотермичны; реакции диссоциации фтороаммонийных комплексов германия эндотермичны.

Стехиометрический состав комплексных фторидов германия подтвержден количественным анализом. Смесь оксида германия и гидрофторида аммония выдерживали при определенных по термогравиметрии температурах в течение 1 ч, в полученных пробах определяли содержание германия.

На основании проведенных термогравиметрических исследований и данных количественного химического анализа можно предположить следующую последовательность превращений: GeO₂+NH₄F $\xrightarrow{126^\circ\text{C}}$ → (NH₄)₂GeF₆·nNH₄F $\xrightarrow{170^\circ\text{C}}$ (NH₄)₂GeF₆·2NH₄F → $\xrightarrow{220^\circ\text{C}}$ (NH₄)₂GeF₆ $\xrightarrow{282^\circ\text{C}}$ NH₄GeF₅ $\xrightarrow{341^\circ\text{C}}$ GeF₄ → $\xrightarrow{370^\circ\text{C}}$ GeO₂.

Кинетические исследования позволили определить скорость превращения оксида германия в гексафторогерманат аммония в расплаве фторида аммония. Эксперимент проводили методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси:

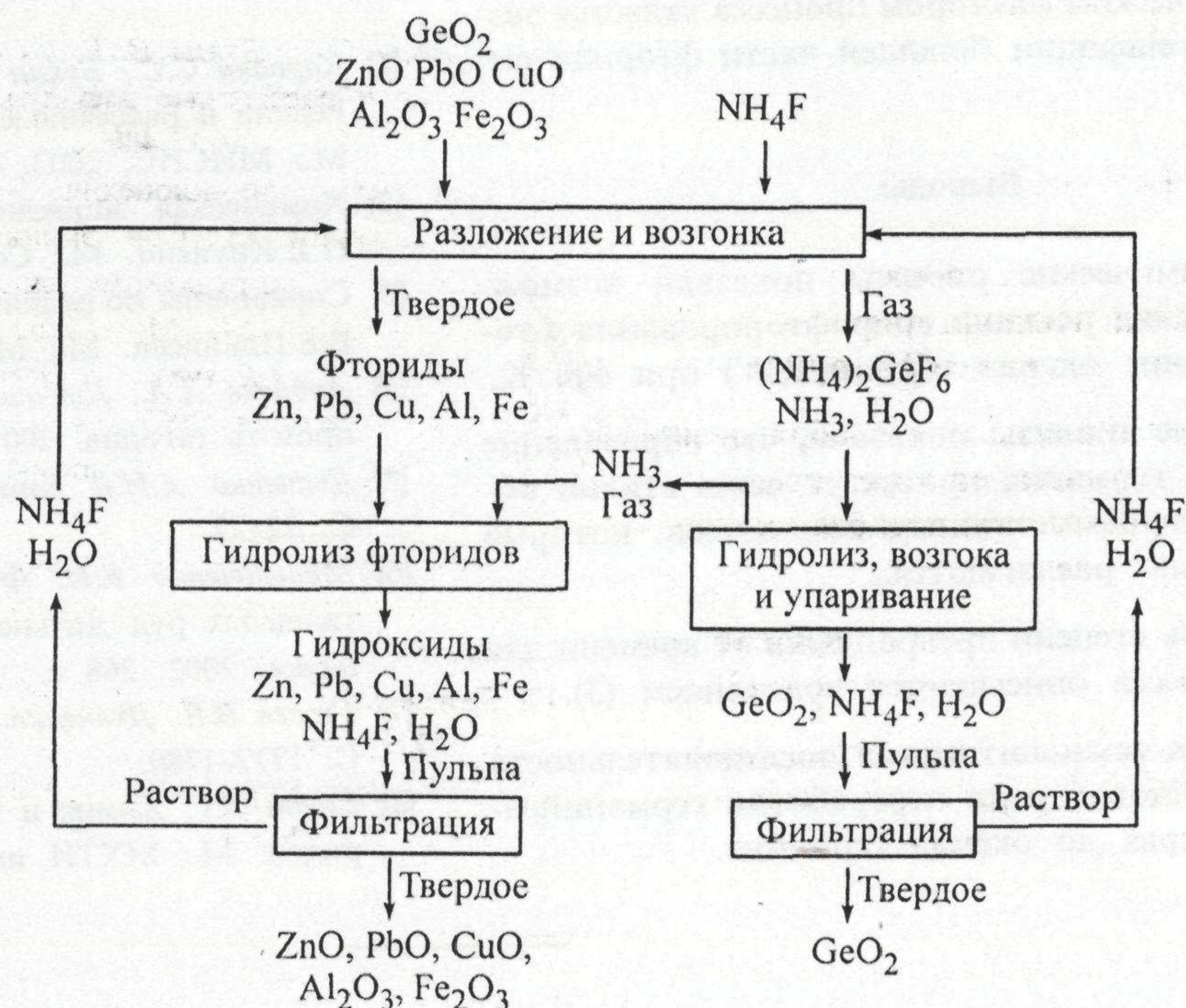


По потере массы, которая обусловлена образованием газообразных аммиака и воды, определяли степень превращения. Предварительно экспериментально определяли скорость разложения фторида аммония при этих же температурах, соответствующие поправки внесены в конечные результаты.

Для процесса гидрофторирования оксида германия гидрофторидом аммония зависимость степени превращения от времени представлена на рис. 2 и описана уравнением «сокращающейся сферы»:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1.28 e^{-\frac{37800}{8.31T} \tau} \right)^3. \quad (3)$$

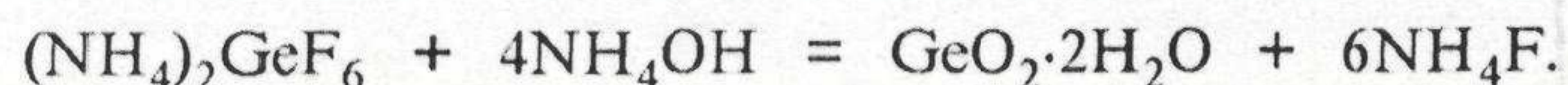
Схема фтороаммонийного цикла переработки германийсодержащего сырья



переработки медно-цинковых руд. На схеме приведена последовательность фтороаммонийного цикла переработки германийсодержащего сырья до оксида германия с регенерацией фторида аммония.

Исходный рудный концентрат, содержащий германий, смешивали с фторидом аммония и нагревали до 230°C. Происходило взаимодействие германийсодержащего концентрата с образованием гексафторогерманата аммония, фторидов Cu(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), Fe(III) и выделением газообразных аммиака и воды. После проведения гидрофторирования полученную смесь фторидов нагревали до 360°C, при этой температуре происходит отгонка газообразного гексафторогерманата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ и избыточного фторида аммония. Таким образом, в виде гексафторогерманата аммония из смеси удаляется оксид германия.

Сублимированный гексафторогерманат аммония подвергали аммиачному гидролизу:



Полученный гидрат оксида германия фильтровали, сушили. Таким образом была достигнута поставленная задача – выделение GeO_2 .

Раствор фторида аммония может поступать на фторирование следующей партии германийсодержащего сырья. Твердый остаток, после фторирования, представляющий собой фториды Cu(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), Fe(III), может быть подвергнут аммиачному

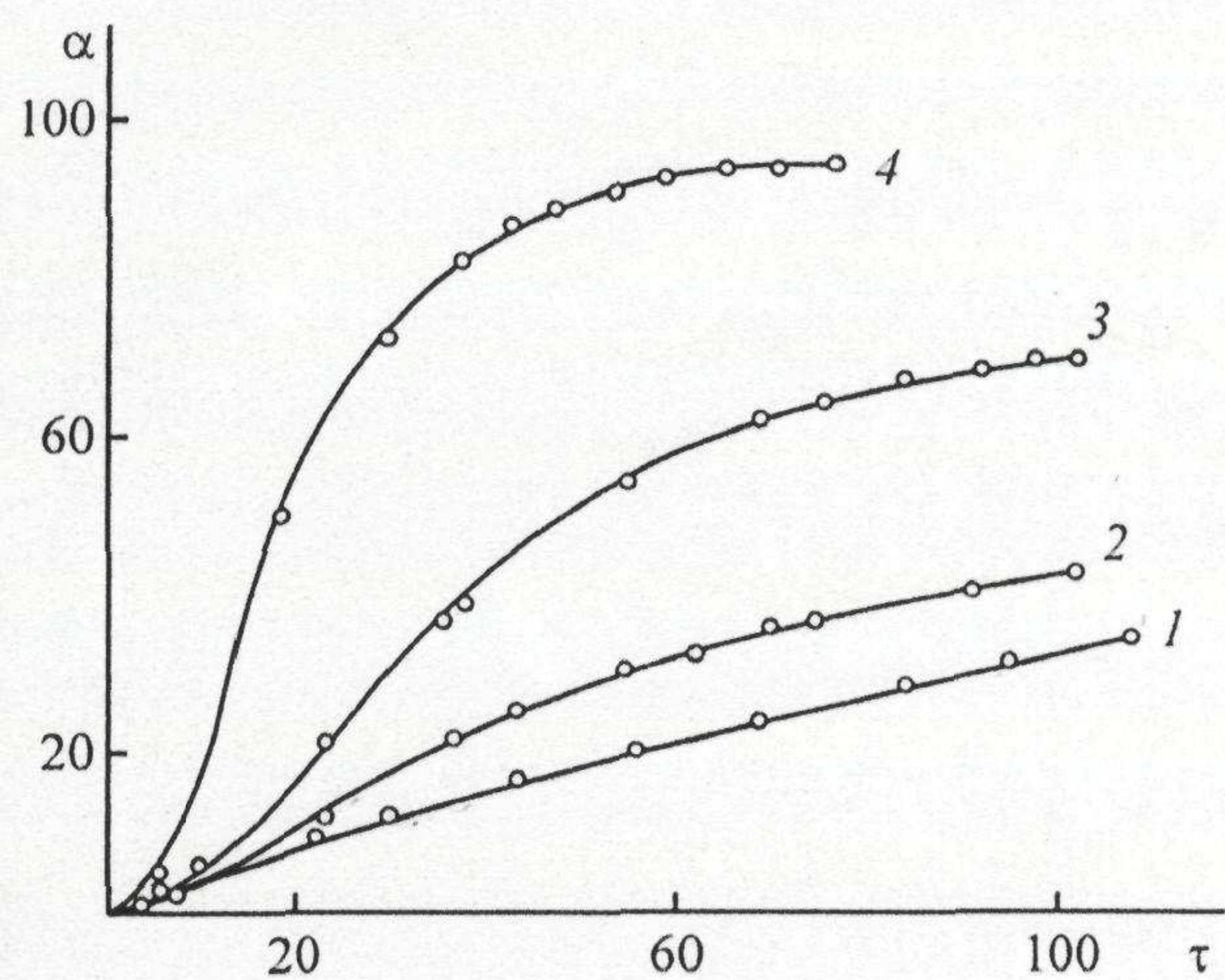


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия диоксида германия с гидрофторидом аммония.

α – степень превращения (%), τ – время (мин).
Температура (°C): 1 – 140, 2 – 160, 3 – 190, 4 – 240.

Константа скорости химической реакции – 1.28 c^{-1} . Энергия активации процесса составила $37.8 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. Процесс протекает в переходной области реагирования. На скорость процесса оказывают влияние температура и перемешивание.

Термодинамические, термические и кинетические анализы рассмотренной системы, доказавшие теоретическую и лабораторную возможность осуществления процесса, позволили перейти к разработке его технологической схемы. В качестве исходного германийсодержащего сырья использовали продукты

гидролизу для регенерации фторида аммония. Важным экономическим фактором процесса является возможность регенерации большей части фторида аммония.

Выводы

1. Термодинамические расчеты показали возможность проведения реакции гидрофторирования фторидами аммония оксида германия(IV) при 600 К.
2. Термические анализы показали, что образование тетрафторида германия протекает через стадии образования фтороаммонийных комплексов, которые последовательно разлагаются.
3. Зависимость степени превращения от времени для данного процесса описывается уравнением (3).
4. Предложена технологическая последовательность фтороаммонийного цикла переработки германийсодержащего сырья до оксида германия.

Список литературы

- [1] Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы: Химия и технологии. М.: МИСИС, 2003. 440 с.
- [2] Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1 / Гл. ред. И.Л.Кнулянец. М.: Сов. энциклопедия. 1988. 623 с.
- [3] Справочник по редким металлам / Пер. с англ. под ред. В.Е.Плющева. М.: Мир, 1965. 947 с.
- [4] Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Хим. пром-ть сегодня. 2007. № 3. С. 6-11.
- [5] Дьяченко А.Н. // Хим. пром-ть сегодня. 2006. № 7. С. 22-27.
- [6] Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 268 с.
- [7] Гузев В.В., Дьяченко А.Н. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 11. С. 1777-1780.
- [8] Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1990. 162 с.