

ФТОРИРОВАНИЕ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ФТОРИДАМИ АММОНИЯ

© А.А.Андреев, А.Н.Дьяченко, Р.И.Крайденко

Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 30 августа 2007 г.

Предложен и исследован новый метод переработки бериллиевого рудного сырья до оксида бериллия. Метод основан на разложении берtrandита или фенакита фторидами аммония с последующим выщелачиванием тетрафторобериллата аммония и осаждением из раствора гидроксида бериллия. Рассчитаны термодинамические характеристики и проведен термогравиметрический анализ процесса. Экспериментально исследована кинетика фторирования оксида бериллия фторидом аммония. Предложена технологическая схема замкнутого цикла переработки бериллийсодержащего сырья с помощью фторида аммония.

В России сосредоточены крупнейшие запасы бериллиевых руд [1], при этом производство бериллия в нашей стране отсутствует. Единственным предприятием на территории СНГ, производящим бериллиевую продукцию, является Ульбинский металлургический завод (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). В настоящее время ведутся работы по восстановлению горно-обогатительного комбината на Ермаковском месторождении (республика Бурятия), где планируется возобновить добычу бериллиевого концентрата. На Ермаковском месторождении преобладают две разновидности бериллиевой руды – берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ и фенакит Be_2SiO_4 .

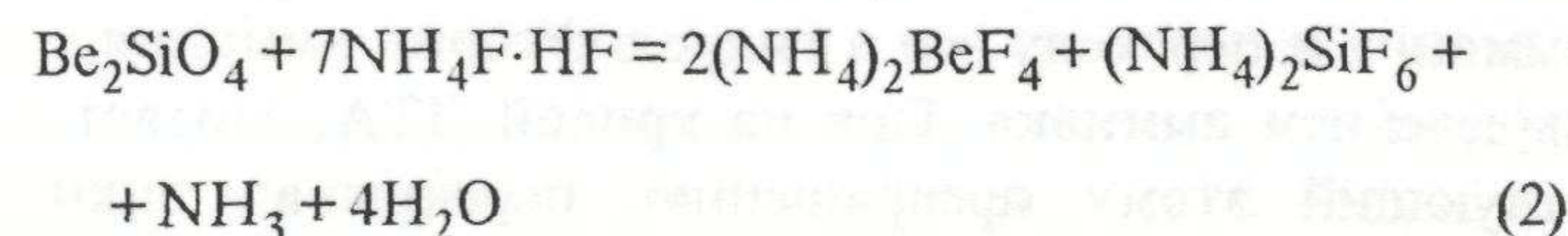
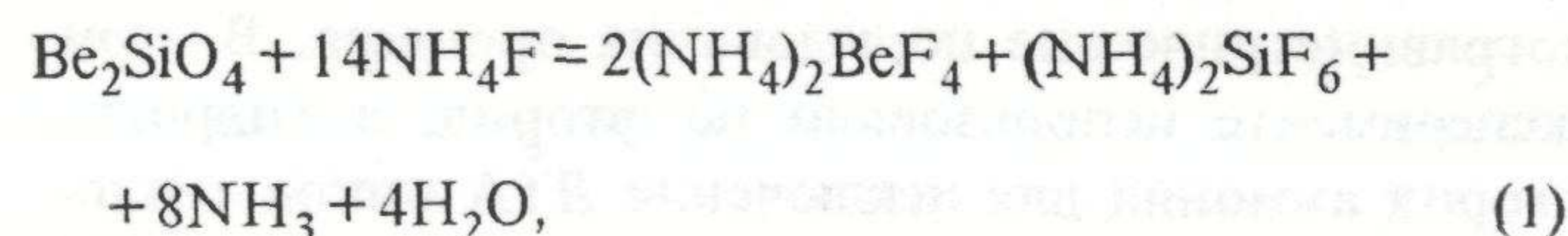
Наиболее распространенным методом переработки бериллиевых концентратов является их серноокислотное разложение с последующим выделением из раствора соединений бериллия. Основные технологические приемы переработки бериллиевых концентратов описаны в литературе [2–4]. Эти методы ограничено применимы к концентрату Ермаковского месторождения, поскольку в нем содержится большое количество флюорита (фторида кальция), который является породой-носителем. Флюорит взаимодействует с серной кислотой с образованием газообразного фтороводорода и гипса (сульфата кальция). Современные проблемы и перспективы переработки бериллиевых рудных концентратов Ермаковского месторождения описаны в работах [5–7].

Задачей настоящих исследований являлась разработка практически безотходной промышленной технологии разложения флюорит-бериллиевых концентратов с помощью фторидов аммония. В работах [8–10] были описаны физико-химические основы процессов фтороаммонийной переработки таких минеральных веществ, как циркон, ильменит, топаз; подобные же приемы были применены при исследовании процессов взаимодействия бериллийсодержащих минералов с фторидами аммония.

Расплавы фторида аммония (NH_4F) и гидродифторида аммония ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$) являются мощными фторирующими агентами, превосходящими по реакционной способности фтор и фтороводород. Фторирующие свойства эти вещества проявляют в расплавах в температурном интервале 126–240°C. При комнатной температуре фториды аммония являются нелетучими и достаточно безопасными с экологической точки зрения кристаллическими веществами.

Переработка кремнийсодержащих минералов ($\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, Be_2SiO_4), затруднена в связи с их химической стойкостью. Разложение кварцевой составляющей минерала возможно под действием фторид-иона. Фториды аммония образуют с оксидом кремния комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Удобство использования в технологии гексафторосиликата аммония заключается в его физико-химических свойствах. При температуре выше 320°C это соединение сублимируется и покидает реакционную массу, в другом аппарате гексафторосиликат аммония можно конденсировать и подвергать аммиачному гидролизу с возвратом в процесс регенерированного фторида аммония и получением товарного продукта – оксида кремния сорта «белая сажа» [11–13].

Для реакций взаимодействия компонентов бериллиевого концентрата (фенакита) с фторидами аммония



была рассчитана термодинамическая вероятность протекания реакции. Результаты термодинамического расчета приведены в таблице.

Термодинамические характеристики процесса фторирования фенакита NH_4F и $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

Реакция	ΔG , кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ , при T , К						ΔH_{298} , кДж·моль ⁻¹
	298	400	500	600	700	800	
(1)	20	-181	-384	-588	-793	-999	32
(2)	-224	-297	-353	-394	-424	-443	620

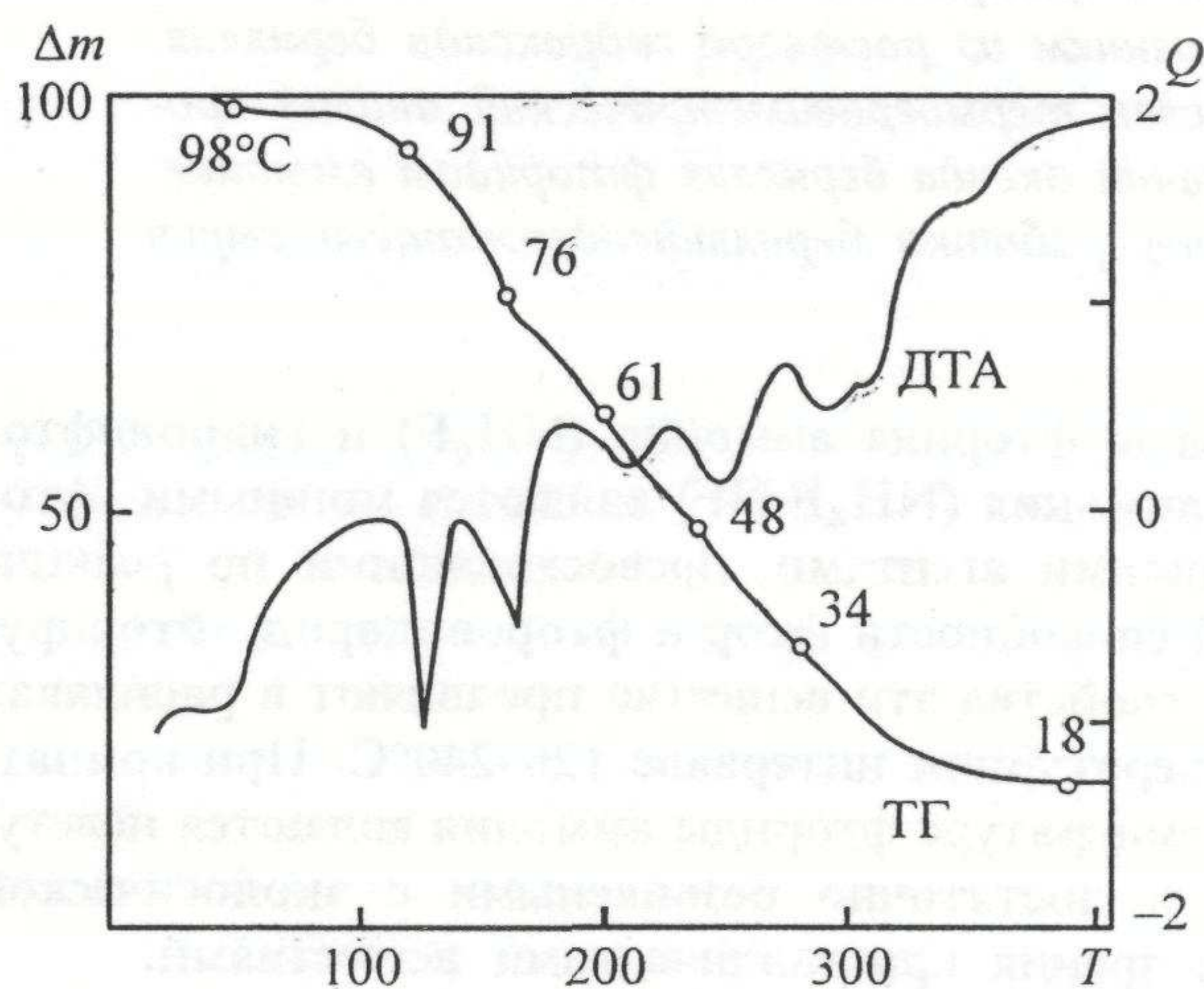


Рис. 1. Термограмма взаимодействия оксида бериллия с гидроdifторидом аммония.

Δm – изменение массы (%), Q – тепловой поток (Вт·г⁻¹), T – температура (°C).

По рассчитанным значениям зависимости энергии Гиббса от температуры можно сделать вывод, что реакция фторирования фенакита NH_4F (1) протекает в направлении образования тетрафторобериллата аммония при температурах выше 400 К, а $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ взаимодействует с фенакитом по реакции (2) при комнатной температуре и выше. С увеличением температуры полнота фторирования для обеих реакций увеличивается пропорционально уменьшению энергии Гиббса процессов.

После доказательства термодинамической возможности реакции фторирования были проведены термогравиметрические исследования процесса. В этом эксперименте использовали не фторид, а гидроdifторид аммония для исключения ДТА пиков теплового потока, соответствующих плавлению фторида аммония и переходу его в гидроdifторид аммония с выделением аммиака. Пик на кривой ДТА, соответствующий этому превращению, перекрывал пики реакций взаимодействия компонентов. После плавления и разложения фторида аммония реакция происходит именно с гидроdifторидом аммония. Эксперименты проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА

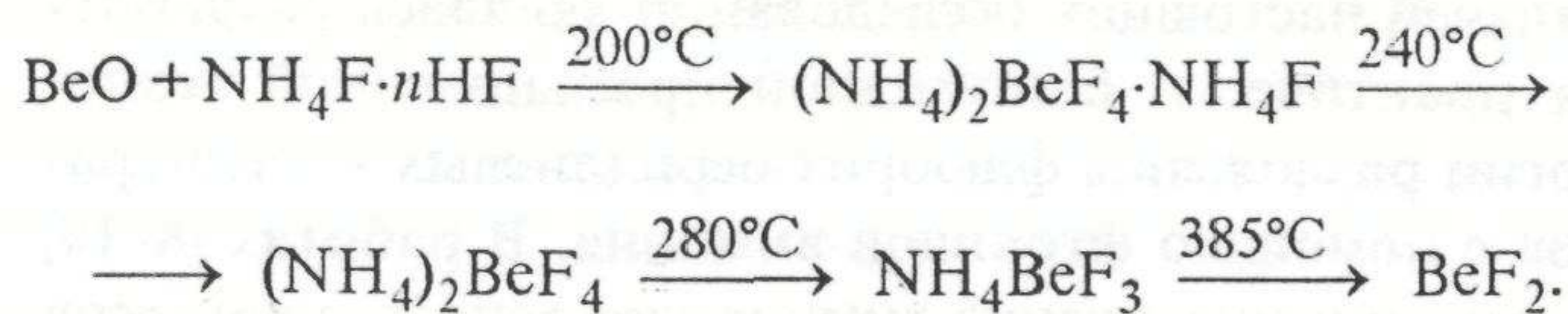
анализаторе – дериватографе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA instruments Universal V4.2E. Скорость нагрева образцов 1 град×мин⁻¹ в токе воздуха.

На рис. 1 представлены гравиметрические (ТГ) и дифференциально-термические (ДТА) зависимости взаимодействия оксида бериллия с гидроdifторидом аммония, который вводили с двукратным избытком относительно стехиометрии.

Реакция начинает протекать при комнатной температуре с образованием фтороаммонийного комплекса бериллия $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ с выделением газообразных аммиака и воды. При дальнейшем нагревании происходит процесс разложения фтороаммонийного комплекса бериллия. При 126°C наблюдается плавление гидроdifторида аммония. При 200°C образуется $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F}$, который при нагревании до 240°C разлагается до $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. При повышении температуры до 280°C $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ разлагается до NH_4BeF_3 , который в свою очередь разлагается до BeF_2 при 385°C. Процессы разложения фтороаммонийных комплексов протекают с выделением газообразных аммиака и фтороводорода.

Проведенные термогравиметрические исследования реакции взаимодействия оксида бериллия с фторидом аммония показали такие же результаты, но полученные термограммы были осложнены пиками разложения фторида аммония до гидроdifторида.

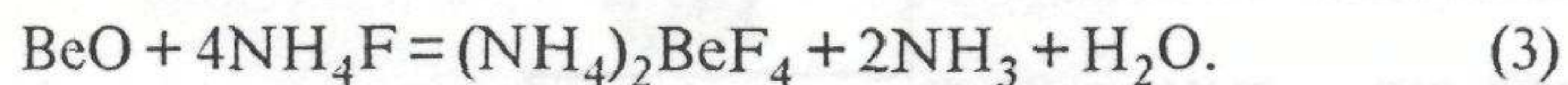
На основании анализа термогравиметрических исследований можно предложить следующую схему химических превращений, происходящих при взаимодействии оксида бериллия с фторидом и гидроdifторидом аммония:



Термогравиметрия процесса взаимодействия оксида кремния (как второй составляющей фенакита) с фторидами аммония подробно описана в работе [15].

Термодинамические и термические анализы рассмот-

ренной системы, доказавшие теоретическую возможность осуществления процесса, привели к необходимости изучить скорость процесса фторирования оксида бериллия фторидом аммония



Кинетический эксперимент проводили методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы. По потере массы, которая обусловлена образованием газообразных аммиака и воды, определяли степень превращения. Предварительно экспериментально определяли скорость разложения гидродифторида аммония при этих же температурах, соответствующие поправки внесены в конечные результаты. Кинетические кривые разложения оксида бериллия приведены на рис. 2.

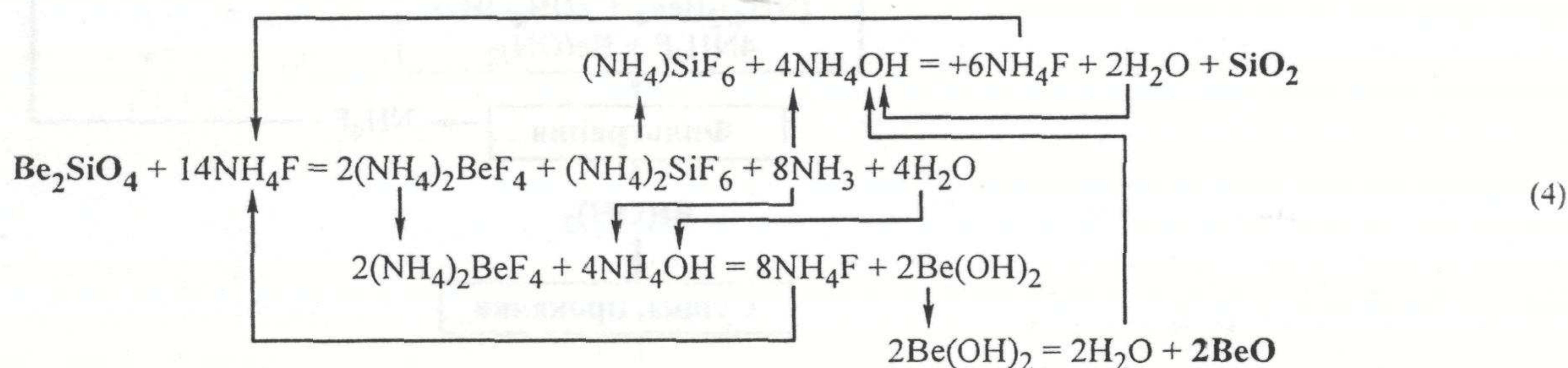
Экспериментальные данные с достаточной точностью описываются уравнением сокращающейся сфе-

ры, выведена зависимость степени превращения α от времени τ и температуры T :

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1.8 e^{\frac{31000}{8.31T} \tau} \right)^3.$$

Константа скорости химической реакции составляет 1.8 с^{-1} . Энергия активации процесса составила $31 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что указывает на протекание реакции в области, переходной между диффузионной и кинетической. Это предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции. Кинетические исследования показали, что за время 20 мин при температуре 200°C разложение оксида бериллия происходит более чем на 95%.

Общая схема замкнутого фтороаммонийного цикла разложения фенакита на оксид кремния и оксид бериллия с регенерацией фторида аммония следующая:



На схеме (4) наглядно иллюстрируется замкнутость потоков и равенство материального баланса. Подобным же образом можно составить схему замкнутого фтороаммонийного цикла разложения оксида бериллия гидродифторидом аммония.

Приведенные расчетные и экспериментальные данные позволяют предложить технологическую последовательность операций фтороаммонийного метода выделения оксида бериллия из флюоритфенакитового концентрата (см. схему).

Согласно предложенной технологической схеме исходный флюоритфенакитовый концентрат с содержанием фенакита 30%, шихтовали с фторидом аммония и нагревали до температуры 200°C . Происходило взаимодействие фенакита с фторидом аммония с образованием фторобериллата аммония, гексафторосиликата аммония и выделением газообразного аммиака и воды согласно реакции (1). После проведения гидрофторирования полученную смесь фторидов нагревали до температуры 320°C – происходило сублимационное отделение кремния в виде газообразного гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Таким образом в виде гексафторосиликата аммония из смеси удаляется кремний. В твердой фракции остаются тетрафторобериллат аммония и нефтори-

руемый флюорит. Выщелачивание тетрафторобериллата аммония водой позволяет полностью выделить его из породы носителя, поскольку растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ достигает 32%, фторид кальция практически нерастворим. После отделения раствора тетрафторобериллата аммония проводили его очистку от примесей алюминия и железа методом аммиачного повышения рН раствора до 8.5. При рН 8.5 из раствора выпадают гидроксиды алюминия и железа. Отделение примеси алюминия с помощью аммиачного осаждения дает возможность применить фторо-

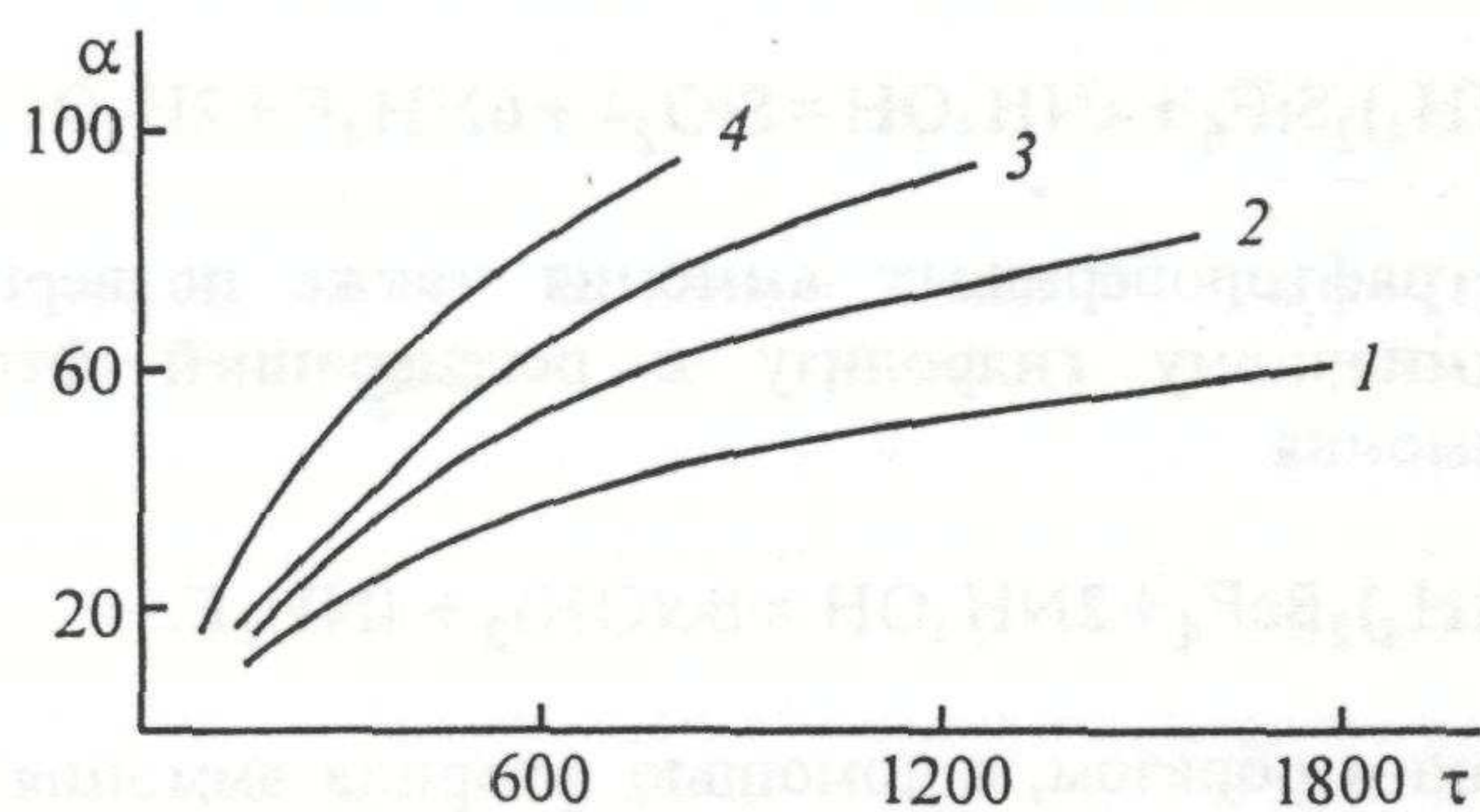
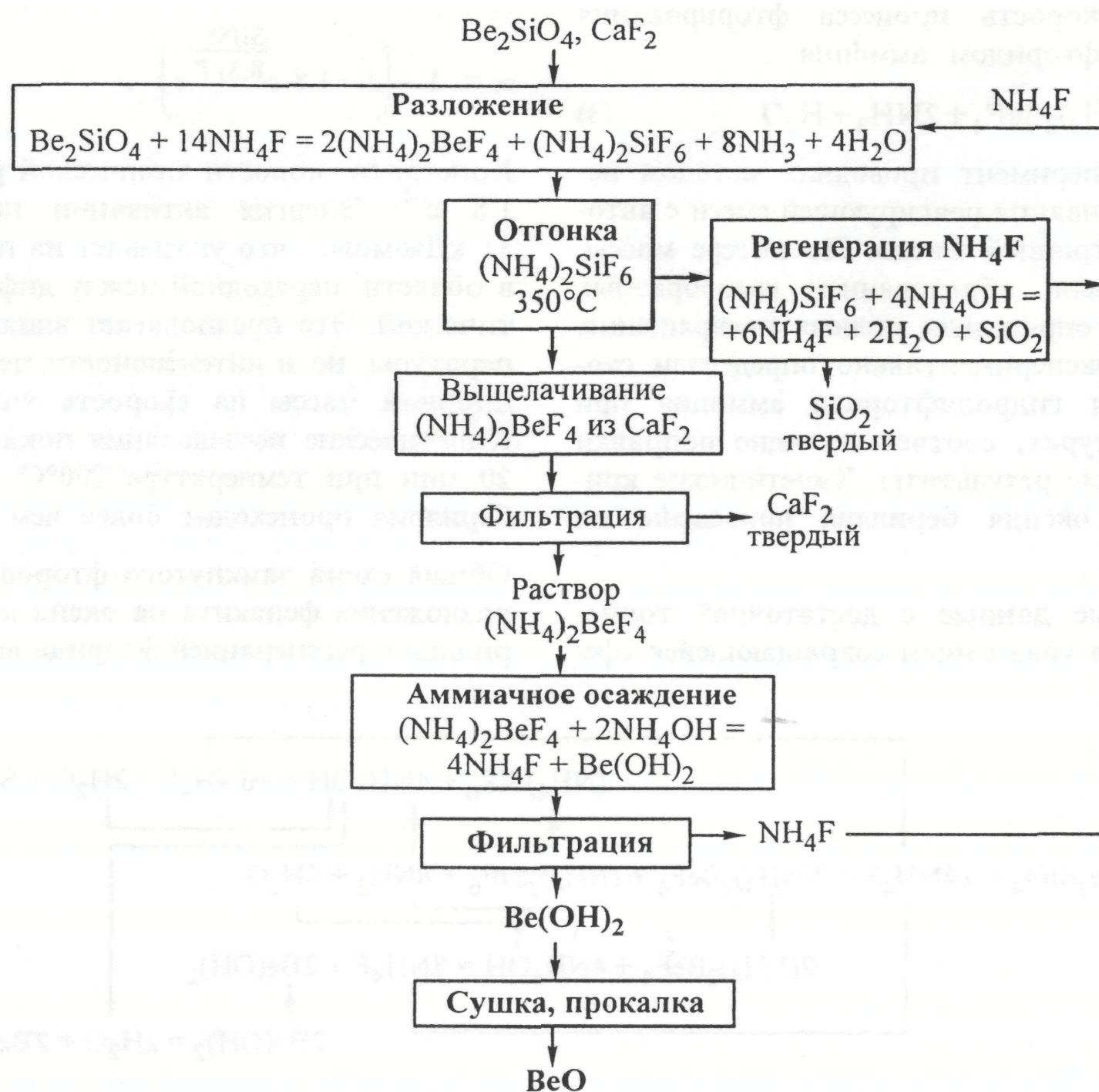


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия оксида бериллия с фторидом аммония.

α – степень превращения (%), τ – время (с).

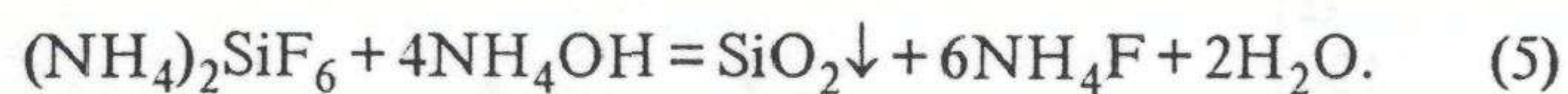
Температура ($^\circ\text{C}$): 1 – 140, 2 – 160, 3 – 180, 4 – 200.

Технологическая схема фтороаммонийной переработки флюорит-фенакитового концентрата

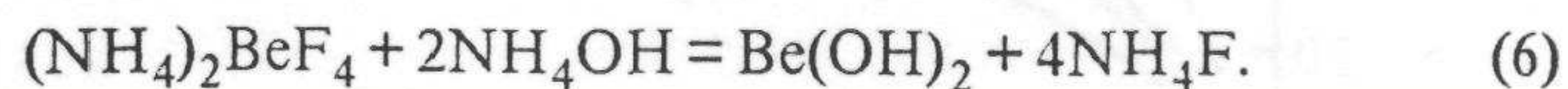


аммонийный метод также и к переработке берилла ($2\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). При дальнейшем повышении pH раствора до 12 выпадает осадок гидроксида бериллия. Отделенный фильтрацией гидроксид бериллия после прокалывания переходит в форму оксида.

Важным экономическим фактором процесса является возможность регенерации большей части фторида аммония из гексафторосиликата аммония. Сублимированный гексафторосиликат аммония подвергают аммиачному гидролизу:



Тетрафторобериллат аммония также подвергается аммиачному гидролизу с регенерацией фторида аммония



Таким образом, с помощью фторида аммония была вскрыта флюорит-фенакитовая порода, выделен и отделен от примесей гидроксид бериллия.

Достоинствами предложенного метода являются возможность полной регенерации фторида или гид-

родифторида аммония, практическая безотходность и возможность использования стандартной химической аппаратуры для организации промышленного производства.

Выводы

1. Термодинамический анализ реакций взаимодействия фенакита с фторидами аммония показал, что равновесие реакции полностью смещено в сторону образования продуктов.
2. Термогравиметрический анализ позволил выявить механизм реакции фторирования оксида бериллия фторидами аммония. Фторирование протекает с образованием сложных фтороаммонийных комплексов, которые разрушаются до дифторида бериллия при температуре выше 380°C .
3. Кинетические исследования показали, что при температуре 200°C , за 20 мин происходит фторирование оксида бериллия более чем на 95%. Константа скорости химической реакции 1.8 с^{-1} . Энергия активации процесса составила $31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
4. Предложена технологическая схема фтороаммонийной переработки флюорит-фенакитового концен-

трата с возвратом в процесс фторида аммония и выделением оксида бериллия, оксида кремния и фторида кальция.

Список литературы

- [1] Методические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям бериллиевых руд. М.: Министерство природных ресурсов РФ, 2005. 48 с.
- [2] Бериллий: Пер. с англ. / Под ред. Д.Вебстера, Г.Дж.Лондона, Д.Р.Флойда, Дж.Н.Лоува. М.: Металлургия, 1984. 624 с.
- [3] Эверест Д. Химия бериллия: Пер. с англ. М.: Химия, 1968. 294 с.
- [4] Фридляндер И.Н. и др. Бериллий – материал современной техники: Справ. М.: Металлургия, 1992. 126 с.
- [5] Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной переработки берtrandита, фенакита и берилла в гидрометаллургии бериллия. Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2005. 200 с.
- [6] Самойлов В.И. //ЖПХ. 2006. Т. 79. № 6. С. 889–895.
- [7] Самойлов В.И., Борсук А.Н., Кишлянова А.А. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 6. С. 896–901.
- [8] Дьяченко А.Н. Хим. пром-сть сегодня. 2006. № 7. С. 22–27.
- [9] Андреев А.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Новые огнеупоры. 2006. № 5. С. 8–11.
- [10] Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. //Хим. пром-сть сегодня. 2007. № 3. С. 6–11.
- [11] Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: МХТИ им.Д.И.Менделеева. 1990. 162 с.
- [12] Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 2002. 268 с.
- [13] Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф. и др. // 1996. Т. 69. № 8. С. 1248–1251.