

Исследование взаимодействия шеелита с бифторидом аммония

Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев
Научный руководитель – ассистент С.Н. Чегринцев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chesen@tpu.ru, fds2517@mail.ru*

Введение

Вольфрам является одним из наиболее тяжелых, твердых и самым тугоплавким металлом, что обуславливает его высокую востребованность в металлургии. Основные минералы вольфрама – вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, ферберит FeWO_4 , гюбнерит MnWO_4 и шеелит CaWO_4 [1]. Существующие методы вскрытия руд и концентратов характеризуются большими экономическими затратами, связанными с избыточным расходом выщелачивающего агента при вскрытии и необходимостью его удаления на стадии концентрирования [1]. В связи с этим перспективным является изучение взаимодействия вольфрамовых руд с NH_4HF_2 .

Экспериментальная часть

Определение температуры взаимодействия. В качестве сырья использовался вольфрамат кальция марки х.ч., а в качестве фторирующего агента – NH_4HF_2 также марки х.ч. Использование чистых веществ позволило получить результаты, не осложненные взаимодействием бифторида аммония с природными примесями вольфрамовых минералов.

Спомощью синхронного термоанализатора марки SDTQ600 были получены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии взаимодействия вольфрамата кальция с бифторидом аммония и разложения бифторида аммония. С целью получения более ясной картины взаимодействия NH_4HF_2 с CaWO_4 при построении зависимости теплового потока от температуры нагрева (рис. 1) была учтена кривая разложения чистого NH_4HF_2 . Нагрев проводился со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

При температуре $125,15^\circ\text{C}$ происходит плавление бифторида аммония, при $140,29^\circ\text{C}$ начинается его разложение. При $171,06^\circ\text{C}$ начинается экзотермичная реакция взаимодействия вольфрамата кальция с бифторидом аммония. При $204,85^\circ\text{C}$, $224,02^\circ\text{C}$, $243,19^\circ\text{C}$, $308,77^\circ\text{C}$ и $353,66^\circ\text{C}$ происходит ступенчатое разложение оксофтораммонийных комплексов с испарением фторида аммония [2].

Определение продуктов взаимодействия. Было проведено спекание CaWO_4 с 3-кратным избытком (по сравнению со стехиометрией)

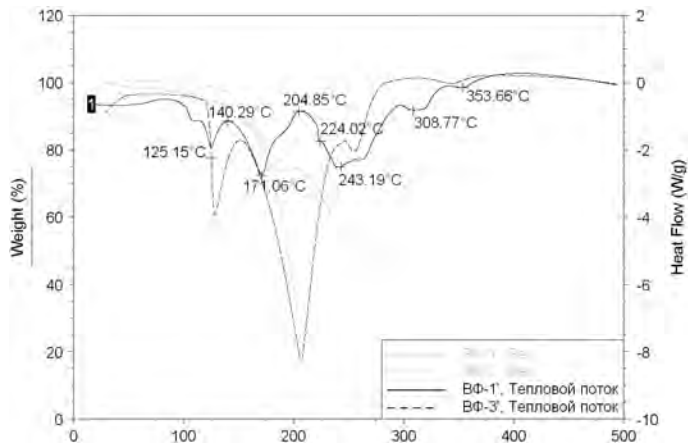


Рис. 1. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия взаимодействия взаимодействия CaWO_4 и NH_4HF_2 , где ВФ-1' – навеска NH_4HF_2 с CaWO_4 ; ВФ-3' – навеска NH_4HF_2

NH_4HF_2 при 225 °С в течение 2 ч. Приготовленная шихта подавалась в разогретую муфельную печь с целью исключения разложения NH_4HF_2 до достижения температуры начала его взаимодействия с исследуемыми вольфраматами. Фазовый состав продукта взаимодействия исследовали на дифрактометре MiniFlex 600 (рис. 2).

При вскрытии шеелита вольфрам связывается в растворимый фтораммонийный комплекс [3], который может быть применен для сорбционного извлечения вольфрама [4], кальций – во флюорит. Протекает следующая реакция:

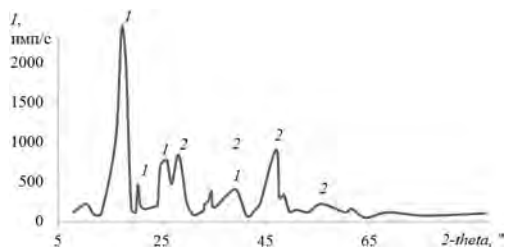
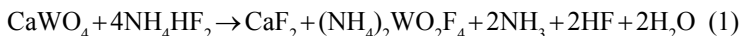


Рис. 2. Рентгенограмма продукта взаимодействия CaWO_4 и NH_4HF_2 , где 1 – пики, соответствующие $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, 2 – пики, соответствующие CaF_2

Заключение

Экспериментально установлено, что CaWO_4 экзотермично реагируют с бифторидом аммония при 171°C с образованием последовательно разлагающихся фтороаммонийных комплексов. При 225°C образуется комплекс вольфрама, пригодный для промышленного получения трехоксида вольфрама.

Список литературы

1. Зеликман А. Н. Вольфрам.– М.: Metallurgia, 1978.
2. Раков Э.Г. Свойства и реакции фторидов аммония // Успехи химии, 1984.– Т.ЛШ.
3. Мельникова С.В. Фазовые переходы в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ // Физика твердого тела, 2006.
4. Чегринцев С.Н., Крайденко Р.И., Дьяченко А.Н. Сорбционное извлечение вольфрама из растворов вольфрамата натрия // Химия в интересах устойчивого развития, 2013.– №3.

Исследование взаимодействия ферберита с бифторидом аммония

Ю.В. Панкова, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев
Научный руководитель – ассистент С.Н. Чегринцев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, chesen@tpu.ru, fds2517@mail.ru*

Введение

Вольфрам, являясь самым тугоплавким, одним из самых твердых и тяжелых металлов, нашел широкое применение в современной промышленности. Известно около 15 минералов вольфрама, технологическое значение имеют вольфраматы железа и марганца (гюбнерит, вольфрамит, ферберит) и вольфрамат кальция – шеелит. Применяемые методы разложения вольфрамовых концентратов принято разделять на щелочные и кислотные. Для обеспечения высокой степени извлечения вольфрама необходим избыточный расход выщелачивающего агента при вскрытии и последующее удаление его на стадии концентрирования [1], что влечет за собой экономические издержки. В связи с этим перспективным является изучение взаимодействия вольфрамовых руд с NH_4HF_2 .