Заключение

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

Список литературы

- 1. Зеликман А. Н. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.
- Раков Э.Г. Свойства и реакции фторидов аммония // Успехи химии, 1984.— Т.L.III.
- 3. Мельникова С.В. Фазовые переходы в оксифториде $(NH_4)_2WO_2F_4$ // 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 NH₄HF₂.

Экспериментальная часть

Определение температуры взаимодействия. В качестве сырья использовался вольфрамат железа марки х.ч., а в качестве фторирующего агента — $\mathrm{NH_4HF_2}$ также марки х.ч. Использование чистых веществ позволило получить результаты, не осложненные взаимодействием бифторида аммония с природными примесями вольфрамовых минералов. С помощью синхронного термоанализатора марки SDTQ600 были получены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии взаимодействия вольфрамата железа с бифторидом аммония и разложения бифторида аммония. С целью получения более ясной картины взаимодействия $\mathrm{NH_4HF_2}$ с $\mathrm{FeWO_4}$ при построении зависимости теплового потока от температуры нагрева (рис. 1) была учтена кривая разложения чистого $\mathrm{NH_4HF_2}$. Нагрев проводился со скоростью $\mathrm{10\,^{\circ}C/muh}$.

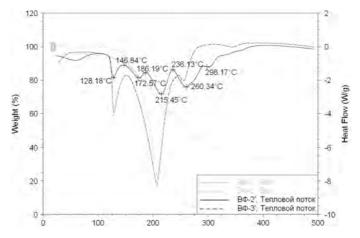


Рис. 1. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия взаимодействия $FeWO_4$ с NH_4HF_2 где $B\Phi$ -2' — навеска NH_4HF_2 с $FeWO_4$; $B\Phi$ -3' — навеска NH_4HF_2

При температуре 128,18 °C происходит плавление бифторида аммония, при 140,29 °C начинается его разложение. При 172,57 °C начинается экзотермичная реакция взаимодействия вольфрамата железа с бифторидом аммония, заканчивающаяся при 186,19 °C. При 215,45 °C начинается вторая экзотермичная реакция. При 236,13 °C и 298,17 °C происходит ступенчатое разложение оксофтораммонийных комплексов с испарением фторида аммония [2].

Определение продуктов взаимодействия. Было проведено спекание $FeWO_4$ с 3-кратным избытком (по сравнению со стехиометрией) NH_4HF_2 при $225\,^{\circ}C$ 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).

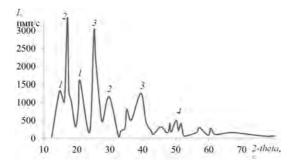


Рис. 2. Рентгенограмма продукта взаимодействия $FeWO_4$ и NH_4HF_2 где 1 — пики, соответствующие $(NH_4)_3WO_2F_9$, 2 — пики, соответствующие $(NH_4)_3FeF_9$, 3 — пики, соответствующие $(NH_4)_2WO_2F_4$, 4 — пик, соответствующий FeF_3

При вскрытии ферберита вольфрам и железо образуют ряд фтораммонийных комплексов, также происходит окисление железа кислородом воздуха. Протекает следующая реакция:

$$2\text{FeWO}_4 + 10\text{NH}_4\text{HF}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 + \\ + (\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + \text{FeF}_3 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HF} + 5\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Заключение

Экспериментально установлено, что FeWO $_4$ экзотермично реагируют с бифторидом аммония при 173 °C и 215 °C с образованием последовательно разлагающихся комплексов. При 225 °C образуются комплексы вольфрама, пригодные для промышленного получения трехокиси вольфрама.

Список литературы

- 1. Зеликман А.Н. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.
- Раков Э.Г. Свойства и реакции фторидов аммония // Успехи химии, 1984.— Т.L.III.