

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ (Be(OH)₂) ИЗ ТЕТРАФТОРОБЕРИЛЛАТА АММОНИЯ

Л.Н. Малютин

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.Н. Дьяченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, prof1990@tpu.ru

В Томском политехническом университете была разработана фтороаммонийная технология переработки бериллийсодержащих материалов [1]. По данной технологии природное или техногенное бериллийсодержащее сырье сплавляют с гидрофторидом аммония при 180–200 °С. Фторированный продукт растворяют в воде. Нерастворимый осадок, представляющий собой смесь фторидов кальция, алюминия и магния, отфильтровывают и направляют на утилизацию. Бериллийсодержащий раствор очищают от примесей кремния, железа и алюминия при повышенных уровнях pH добавлением NH₄OH. После удаления осажденных примесей раствор упаривают, производят кристаллизацию тетрафторобериллата аммония ((NH₄)₂BeF₄). Далее из (NH₄)₂BeF₄ термическим разложением получают фторид бериллия (BeF₂). Из фторида, в свою очередь, магниитермическим восстановлением получают металлический бериллий. Целью дальнейших исследований являлась переориентация разработанной фтороаммонийной технологии получения металлического бериллия на получение гидроксида бериллия (Be(OH)₂).

Гидроксид бериллия является наиболее необходимым продуктом переработки бериллийсодержащего сырья. Be(OH)₂ используют для получения медно-бериллиевых сплавов (бериллиевых бронз). Производство данных сплавов является наиболее много тоннажным среди всего ассортимента бериллиевой продукции [2].

Получить Be(OH)₂ прямым осаждением из очищенного раствора (NH₄)₂BeF₄ путем осаждения с помощью NH₄OH не удалось. При использовании в качестве осадителя соды или гидроксида натрия выход осадка Be(OH)₂ находился на уровне 54–60%, что соответствует литературным данным [3]. При добавлении 100%-ного избыточного количества осадителя, содержащего катионы натрия, образовался тетрафторобериллат натрия (Na₂BeF₄). Невозможность полного выделения бериллия в фазу гидроксида при высоких уровнях pH=10–12 связана с высокой прочностью комплексного аниона BeF₄²⁻.

Далее очищенный раствор тетрафторобе-

риллата аммония упаривали, производили кристаллизацию (NH₄)₂BeF₄. Кристаллы тетрафторобериллата аммония подвергали термической диссоциации при 400–450 °С и при 780–800 °С согласно разработанной технологии [1]. В первом случае (при 400–450 °С) был получен продукт состава NH₄Be₂F₅. Продуктом термической диссоциации при 780–800 °С являлся фторид бериллия (BeF₂). Из полученных фтористых солей готовили растворы с концентрацией 20 % масс. Растворы обрабатывали 25 %-ной аммиачной водой при 25 °С и постоянном перемешивании. По достижению каждого последующего уровня pH пульпе, образующейся в результате щелочного гидролиза, давали настояться в течение 1 часа, затем фильтровали с использованием фильтров «Синяя лента». Осадки сушили при 150 °С и прокачивали при 800–850 °С. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выход Be(OH)₂ в зависимости от уровня pH

Уровень pH	Выход Be(OH) ₂ при обработке раствора NH ₄ Be ₂ F ₅ , %	Выход Be(OH) ₂ при обработке раствора BeF ₂ , %
6	1,35	9,58
7	4,20	9,83
8	21,35	50,84
9	10,00	7,47
10	7,50	2,76
11	9,70	2,27
12	4,70	5,77
Итого:	58,80	88,52

Выход в фазу гидроксида в наибольшей степени достигается при обработке раствора фторида бериллия аммиачной водой, при pH=12 выход составил 88,52%. Полностью осадить бериллий из раствора BeF₂ не представляется возможным, так как при росте концентрации NH₄F инициируется обратная реакция фторирования Be(OH)₂.

Список литературы

1. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Малютин Л.Н., Нечаев Ю.Ю. Способ получения металлического бериллия. Патент RU 2599478 от 23.03.2015 г.
2. Beryllium Science & Technology Association (BeST). *Uses of Beryllium*. URL: <http://beryllium.eu/about-beryllium/critical-applications/> (дата обращения 28.02.2017).
3. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий. Химическая технология и металлургия. – М: Атомиздат, 1960. – С.43–53.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ РУД ФТОРИДОМ АММОНИЯ

Р.О. Медведев, В.В. Орлов

Научный руководитель – к.б.н., доцент, А.С. Сачкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rodionmedvedev7@gmail.com

Ванадийсодержащие титаномагнетитовые руды считаются одними из наиболее перспективных видов нетрадиционных руд и являются важным источником железа, ванадия и титана [1]. Всего на территории России найдено и оценено более 40 титаномагнетитовых месторождений. Несмотря на то, что титаномагнетитовые руды давно используются в качестве сырья для получения чугуна, стали и солей ванадия [2], технология их переработки продолжает непрерывно развиваться. Это связано с проблемой комплексности использования сырья.

На сегодняшний день существует несколько способов переработки титаномагнетитовых руд. Наиболее перспективными среди технологий вскрытия руд являются фторидные технологии, преимущества которых: экологичность, приемлемость использования реагентов и низкая стоимость. Условием рентабельности фторидных технологий является использование фтора и фтороводорода в чистом виде, или в виде более технологичного фторида и фторида аммония [3].

В данной работе рассмотрен фторидный гидрометаллургический способ обогащения титаномагнетитовой руды. Он позволяет провести разделение руды на железный концентрат и титано-ванадиевый концентрат. Метод основывается на выщелачивание соединениями содержащими ионы аммония $((\text{NH}_4)^+)$ и фтора (F^-) , в данной работе в качестве выщелачивающего агента использован фторид аммония. Концентрацию водного раствора фторида аммония варьировали в широком диапазоне от 0,08 до 4,2 моль/л. Эксперименты проводились в полиэтиленовых агитаторах объемом 1000 мл при постоянном перемешивании в течение 20 часов при

соотношение Т:Ж=1:3. Исследуемые образцы представляла собой измельченный материал крупностью 3–0 мм. Массы исследуемых образцов составляли 150 г.

Исследования фазового состава и структурных параметров образцов проводили на $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре XRD-6000. Анализ фазового состава проведен с использованием программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23, а также баз данных PDF 4+. Содержание элементов в растворе определяли на спектрометре ICAP 6200 Duo методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

В результате исследований было определено, что с увеличением концентрации фторида аммония в растворе, возрастает степень вскрытия рудного материала. Наименьшее содержание титана (1,9 % масс.) достигнуто в образцах, обработанных раствором фторида аммония с концентрацией 4,2 моль/л.

Содержание железа в твердой фазе увеличивается при концентрации фторида аммония от 0,08 до 0,42 моль/л с 53,02 до 62,80%, соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации фторида аммония массовая доля железа в твердой фазе снижается примерно до 30%. Это является негативным фактором, в связи с тем, что образуется в меньшей степени обогащенный железный концентрат. Вероятно, это связано с образованием фторидных комплексов железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, где массовая доля железа 25%.

Таким образом, представлен способ выщелачивания титаномагнетитовых руд фторидом аммония. Показано, что для наиболее полного извлечения титана из исходного сырья в раствор, предпочтительнее использовать более