

Список литературы

1. Галкин Н.П. Химия и технология фтористых соединений урана.– М.: Госатомиздат, 1961.– 344с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСНОГО ИОНА ВОЛЬФРАМА, СОРБИРУЮЩЕГОСЯ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8

С.Н. Чегринцев, В.С. Кононенко
Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chesen@tpu.ru

Применение сорбционных процессов для извлечения ионов WO_4^{2-} из вольфрамсодержащих растворов с помощью анионообменных смол широко известно и используется для получения товарного продукта (WO_3) с чистотой не менее 99,97%. Актуальной задачей прикладной химии растворимых вольфрамсодержащих соединений является исследование и применение опыта ионообменных процессов для растворов, содержащих комплексные соединения, к которым следует отнести двойную соль диоксопентафторовольфрамата аммония – $(NH_4)_3WO_2F_5 = (NH_4)_3[WO_2F_4]F$. Предварительные лабораторные исследования по проведению процессов сорбции W-иона из водных растворов диоксопентафторовольфрамата аммония на анионообменной смоле АВ-17-8 показали возможность извлечения целевого компонента из продуктивных растворов с выходом не менее 80%. Целью настоящего исследования является установление формы фторидного комплексного иона вольфрама, сорбирующегося на ионообменной смоле АВ-17-8 и причины проскока (20%) вольфрама при проведении процесса сорбции.

Для лабораторных исследований принимается, что процесс сорбции на ионообменной смоле может протекать по следующим ионами: $WO_2F_5^{3-}$, $WO_2F_4^{2-}$, $WO_2F_3^-$. В основе методики установления формы ионов участвующих в процессе сорбции принимаются эксперименты по определению фтора в продуктивных растворах до и после ионного обмена. За основу определения содержания F-иона был взят ГОСТ 4518-

75 [1], согласно которому из анализируемого раствора отбирали 1 мл аликвоты и смешивали с 15 мл воды. К полученному раствору приливали 15 мл формалина. В качестве индикатора использовался фенолфталеин в объеме 3–5 капель. Титрование проводится до появления устойчивой розовой окраски раствора. Измерения осуществлялись не менее 3 раз для каждого из растворов.

На титрование исходного раствора (20 мл), полученного после выщелачивания фторированного продукта, израсходовано 14,1 мл 1 н. NaOH; раствора, полученного после ионного обмена – 10,6 мл; раствора, полученного после десорбции – 3,9 мл. Содержание F-иона в каждом растворе соответственно равно 0,2679 г, 0,2014 г, 0,0741 г.

По данным проведенных экспериментов на смоле сорбируется 2,5742 г комплексного вольфрамсодержащего иона, что превышает теоретические данные, в случае присутствия вольфрама в виде $WO_2F_5^{3-}$. Причиной этой разницы может являться сорбция F-иона в растворе в свободном состоянии из-за избыточного бифторида аммония.

Для определения количества сорбированного F-иона готовится раствор NH_4HF_2 : 5 г растворяется в 20 мл H_2O . Отбирается 20 г смолы, заряженной на OH-ион. Полученная смола промывается и проводится ионный обмен с ранее приготовленным раствором NH_4HF_2 . Затем измеряется количество F-иона в исходном растворе и в растворе после ионного обмена. Данные анализа занесены в таблицу 1.

Таблица 1. Титрование раствора NH_4HF_2

| Раствор | V_a , мл | C_{NaOH} , моль/л | V_{NaOH} , мл | Содержание F-иона, г |
|----------------------|------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| исходный | 1 | 1 | 8,4 | 0,1596 |
| после ионного обмена | | | 3,6 | 0,0684 |

На титрование 1 мл раствора NH_4HF_2 израсходовано 8,4 мл 1 н. раствора NaOH , а на раствор после ионного обмена – 3,6 мл. Содержание F-иона в каждом из растворов соответственно равно 0,1596 г и 0,0684 г. Откуда следует вывод, что на 20 г смолы сорбируется 0,0912 г F-иона.

Возвращаясь к вольфрамсодержащему раствору, можно определить, что если вольфрам в виде фторсодержащего иона сорбируется на 80%, то для свободный F-ион должно приходиться 20%. Тогда из проведенных экспериментов следует, что на 20 г смолы может содержать

0,3648 г F-иона в свободном виде.

Из теоретических данных следует, что содержание F-иона в случае $\text{WO}_2\text{F}_5^{3-}$ на смоле будет сорбироваться 0,9817 г, $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ – 0,7853 г, в WO_2F_3^- – 0,5890 г. Тогда содержание F-иона в свободном виде на смоле должно составлять 0,3483 г, если вольфрам сорбируется в виде $\text{WO}_2\text{F}_5^{3-}$; 0,5447 г – $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$; 0,7410 г – WO_2F_3^- .

Полученное значение говорит о том, что наиболее вероятно присутствие на смоле фторсодержащего иона вида $\text{WO}_2\text{F}_5^{3-}$.

Список литературы

1. ГОСТ 4518-75. Реактивы. Аммоний фтористый. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 1998. – 8с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

Т.В. Чернова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanyachernova23@gmail.com

Получение реактивов и материалов (товарной продукции) с заданным элементным составом является важной задачей химической промышленности. В зависимости от дальнейшей области применения химического продукта устанавливаются требования по его чистоте, включающие нормативы и ограничения как по общему содержанию примесей, так и по содержанию специфических примесей. Паравольфрамат аммония (ПВА), используемый как промежуточное соединение в металлургии вольфрама, является одним из таких примеров, когда чистота реактива по международным стандартам должна быть не менее 99,99% (CAS № 11120-25-5). Из-за специфики состава и технологии переработки вольфрамсодержащего сырья устанавливаются особые требования к ПВА по содержанию примесей молибдена, железа, титана, алюминия и кремния.

Существующие технологии переработки вольфрамсодержащих концентратов с помощью солянокислого вскрытия успешно решают задачу получения ПВА заданного состава, тем не менее, области применения солянокислотных схем ограничены и чувствительны к составу исходно-

го сырья – технологически целесообразно перерабатывать концентраты шеелитовые (CaWO_4) с низким содержанием целевых примесей.

Так же известны способы переработки шеелитовых концентратов, предусматривающие взаимодействие сырья с растворами бифторида аммония [1] или расплавами фторида аммония с последующим водным выщелачиванием, при котором достигается высокая степень извлечения вольфрама из раствора в виде фтораммонийного комплекса (диокситривольфрамата аммония).

Недостаток указанных способов аналогичен ранее описанному – эффективность в полной мере оправдана для вскрытия «чистого» шеелита. Современные шеелитовые месторождения помимо основного компонента содержат ряд контролируемых в конечной продукции примесей (Mo, Fe, Ti, Al, Si). Данные компоненты в процессе вскрытия образуют фторсодержащие соединения различной растворимости, которые регистрируются в растворах после выщелачивания в количестве выше нормативных показателей, установленных для конечной продукции. В качестве мер по дальнейшей очистке растворов рассматриваются: дробное выщелачивание, пе-