

О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, С.Н. Чегринцев, А.Д. Киселёв

Целью настоящего исследования является определения условий для разложения вольфрамитового концентрата с помощью фторирующего агента – гидрофторида аммония с наибольшей степенью вскрытия сырья. При проведении исследования варьируемыми параметрами являлись температура, время, избыток фторирующего агента и вид фторирующего агента. Актуальность проведения исследования обусловлена интересом к разработки новых технологий переработки вольфрамовых концентратов с меньшим количества сбросных отходов, возможность регенерации вскрывающего реагента и, таким образом, снижением себестоимость конечной продукции. Приведён элементный и фазовый состав вольфрамитового концентрата АО «Закаменск».

Ключевые слова: вольфрам, вольфрамовый концентрат, гидрофторид аммония, фторирование, АО «Закаменск».

ВВЕДЕНИЕ

Переработка вольфрамсодержащего сырья с помощью фторирующих агентов (F_2 , HF и NH_4F) предлагалась ещё в середине XX века [1-4]. Данные фторсодержащие соединения имеют высокую реакционную способность, но из-за ряда сложностей так и не нашли промышленного применения.

Использование элементарного фтора является высокочрезвычайно затратным процессом. При фторировании фтористым водородом из-за обратимости реакций расходные нормы по HF довольно велики, а регенерация его из реакционных газов простыми путями невозможна, поскольку образуется фтороводородная кислота [5].

Фторирование фторидом и гидрофторидом аммония при сопоставлении с другими методами во многих случаях обладает неоспоримыми преимуществами. Данные реактивы являются безопасными и не требуют специальных средств для его транспортировки. Процесс разложения сырья протекает при относительно невысоких температурах (150-210 °C). Необходимыми конструкционными материалами для оборудования являются выпускаемые промышленностью стали, пластики и фторполимеры. Существует возможность регенерации фторирующего агента и организации его повторного использования для фторирования исходного сырья [2, 5].

Существует несколько способов использования фторида и гидрофторида аммония для разложения минерального сырья. Разработан способ разложения вольфрамсодержащего сырья в растворах фторида аммония в реакторах высокого давления (автоклавах) [6,7]. Недостатком данного способа явля-

ется отсутствие возможности добиться степени реагирования более чем 80 %, так как образовавшиеся газообразные продукты реакции оказывают пагубное влияние на дальнейшее протекание реакции. Использование гидрофторида аммония в парообразном состоянии сопровождается с высоким расходом фторирующего агента [5]. В случае твёрдофазного взаимодействия минерального сырья с фторированным агентом газообразные продукты реакции легко выводятся из системы, что способствует высокой степени реагирования за короткое время [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований по фторированию вольфрамсодержащего сырья с помощью гидрофторида аммония использовали вольфрамитовый концентрат АО «Закаменск». Перед началом экспериментов был определён действительный элементный (Таблица 1) и фазовый (Таблица 2) состав концентрата.

Для проведения элементного анализа проводили предварительную пробоподготовку исходного сырья. Из образца отбирали навески по 50 мг и подвергали кислотному выщелачиванию в микроволновой печи MARS 6. Для вскрытия навесок использовали азотную, соляную и плавиковую кислоты качеством ЧДА. Полученный раствор анализировался на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6000 Series.

Для определения минерального состава исходного вольфрамсодержащего концентрата проводили рентгенофазовый анализ на приборе Rigaku Miniflex 600, условия съёмки 40 кВ и 15 мА, сопоставление результатов

О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ

проводился с базой данных PCPDFWIN, программное обеспечение POWDER CELL 2.4 (Рисунок 1).

Таблица 1. Элементный состав концентрата АО «Закаменск»

Эл-т	Al	Ca	Fe	Mn	Si
Содержание, %	0,3	3	16,2	8,8	0,9
Эл-т	Ti	W	Zr	Pb	S
Содержание, %	0,9	42	0,06	1,3	1,2

Таблица 2. Фазовый состав концентрата АО «Закаменск», %

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
MnWO₄	48,3	ZrSiO₄	0,1
CaWO₄	5,4	SiO₂	1,9
CaF₂	4,4	TiO₂	1,5
FeWO₄	15,3	Al₂O₃	0,6
FeS₂	1,8	PbO	1,6
Fe₃O₄	17,3		

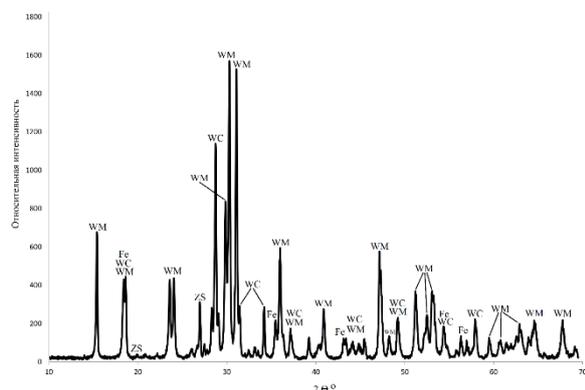
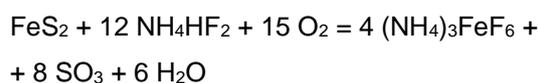
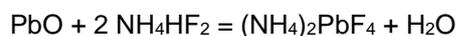
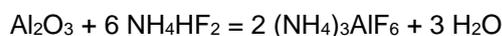
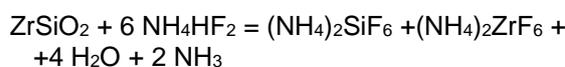
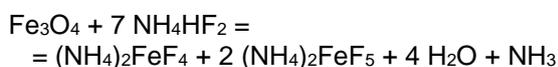
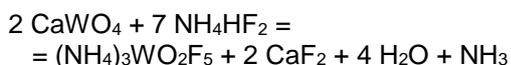
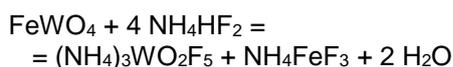
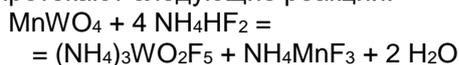


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца исходного вольфрамосодержащего сырья АО «Закаменск»: WM – MnWO₄, WC – CaWO₄, Fe – Fe₃O₄, ZC – ZrSiO₄

При разложении вольфрамитового концентрата с помощью гидрофторида аммония протекают следующие реакции:



При нагревании смеси до 130 °С гидрофторид аммония постепенно переходит в расплав, высвобождая фторирующий агент – HF (происходит инициализация реакции). При дальнейшем нагреве скорость разложения гидрофторида аммония увеличивается: образуется большой объем газов (HF, H₂O и NH₃). Процесс фторирования концентрата при 210 °С является экзотермическим, но выделяемой в ходе реакций тепловой энергии недостаточно для поддержания самопроизвольного процесса [2].

По материальному балансу рассчитали необходимое стехиометрическое количество гидрофторида аммония для полного вскрытия всех компонентов сырья, кроме фторида кальция, так как он не реагирует с данным фторирующим агентом. Установлено, что на 1 часть вольфрамового концентрата АО «Закаменск» необходимо 1,1 часть гидрофторида аммония. В случае, если фторирующим агентом является фторид аммония (NH₄F), то стехиометрическое соотношение будет 1:1,5 (масс.).

Навеску вольфрамового концентрата смешивали поочередно с гидрофторидом аммония, взятого в соотношении концентрата к гидрофториду аммония как 1:1,1, а затем 1:1,2, 1:1,3 и 1:2,3 (масс.). Так же исследования проводились и с альтернативным фторирующим агентом – фторидом аммония взятом в соотношении к концентрату 1:2,3 и 1:3 (масс.). Подготовленную смесь помещали в тефлоновый стакан. Фторирование проводили в муфельной печи при температурах 170 °С и 210 °С, что соответствует минимальной и максимальной температуре для фтороаммонийной технологии [2]. Регистрация степени фторирования проводилась каждый час в течении 8 часов.

При определении степени фторирования для обеспечения наиболее полного перехода всех растворимых соединений, образовавшихся в результате фторирования, по завершению процесса спёк растворяли в избытке

дистиллированной воды равном 500 мл. Образовавшуюся пульпу подвергали фильтрации. Осадок промывали с помощью 50 мл воды для извлечения профторированного вольфрама из влажности твёрдой фазы. Осадок снимали вместе с фильтром и прокачивали при 600 °С в течении двух часов. Массу прокалённого осадка регистрировали, отбирали навеску 50 мг и отправляли на химический анализ. Объём фильтрата так же регистрировался и подвергался химическому анализу. Анализы проводились с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6000 Series.

По содержанию вольфрама в осадке и растворе делали вывод о степени фторирования вольфрамового концентрата.

Как показывают результаты исследований (Рис. 2) максимальная степень фторирования вольфрама (87 %) достигается при вскрытии концентрата с помощью гидрофторида аммония при соотношении концентрата к вскрывающему агенту 1: 2,3 (масс.) (100 % избыток от стехиометрического необходимого) при 210 °С в течении 8 часов. Установлено, что фторид аммония является менее эффективным фторирующим агентом, чем гидрофторид аммония и с учётом одинакового соотношения компонентов (Рис. 3), и одинакового соотношения концентрата к HF во фторирующем агенте (Рис. 4).

Так же стоит учесть, что эксперимент проводился в статических условиях. В случае проведения процесса с перемешиванием компонентов смеси избыток фторирующего агента и время процесса допустимо уменьшить,

Для определения продуктов взаимодействия проводили рентгенофазовый анализ на приборе Rigaku Miniflex 600, условия съёмки 40 кВ и 15 мА, сопоставление результатов проводился с базой данных PCPDFWIN, программное обеспечение POWDER CELL 2.4.

По результатам анализа определено, что при фторировании вольфрам переходит в соединение $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$, железо - $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, марганец NH_4MnF_3 . При этом в продукте присутствует фторид аммония (Рисунок 5).

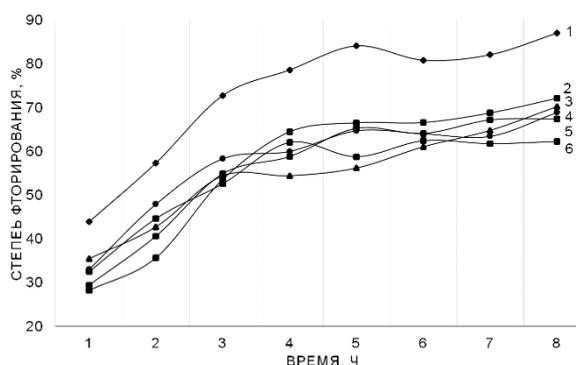


Рисунок 2 – Зависимости степени фторирования концентрата от времени проведения процесса при различных соотношениях компонентов смеси и температур процесса, где 1 – смесь 10 г концентрата и 23 г гидрофторида аммония при 210 °С, 2 – смесь 10 г концентрата и 13 г гидрофторида аммония при 210 °С, 3 – смесь 10 г концентрата и 23 г гидрофторида аммония при 170 °С, 4 – смесь 10 г концентрата и 11 г гидрофторида аммония при 210 °С, 5 – смесь 10 г концентрата и 12 г гидрофторида аммония при 210 °С, 6 – смесь 10 г концентрата и 10 г гидрофторида аммония при 210 °С

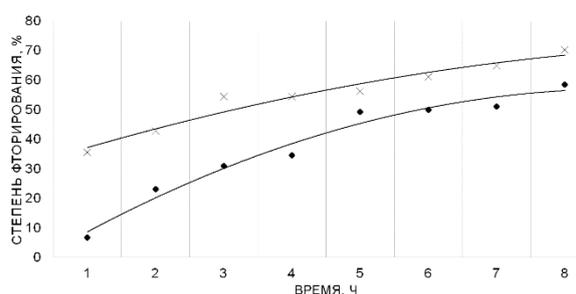


Рисунок 3 – Зависимости степени фторирования концентрата от времени проведения процесса при 170 °С, где 1 – смесь 10 г концентрата и 23 г гидрофторид аммония; 2 – смесь 10 г концентрата и 23 г фторид аммония

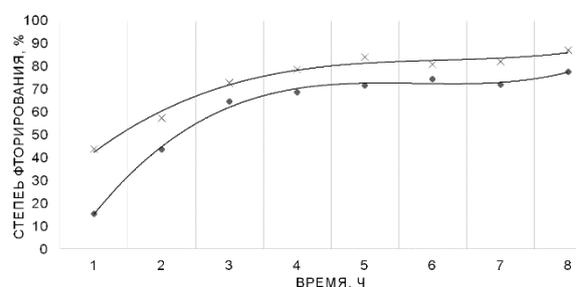


Рисунок 4 – Зависимости степени фторирования концентрата от времени проведения процесса при 210 °С, где 1 – смесь 10 г концентрата и 23 г гидрофторид аммония; 2 – смесь 10 г концентрата и 30 г фторид аммония

О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ

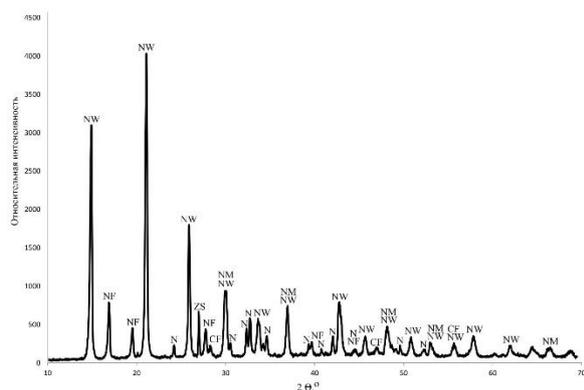


Рисунок 5 – Рентгенограмма фторированного продукта: NW – $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5$, NF – $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, NH_4MnF_3 , N – NH_4F , CF – CaF_2 , ZS – ZrSiO_4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что гидрофторид аммония является эффективным фторирующим агентом при 210 °С при 100 % избытке и может вскрыть концентрат на 87 % за 8 часов в статических условиях.

Использование в качестве фторирующего агента фторида аммония не позволило получить 80 %-ную степень фторирования вольфрама даже при 100 % избытки фторирующего агента.

При использовании меньшей температуры процесса так же отрицательно влияет на время проведения процесса и не позволяет разложить концентрата за 8 часов более чем на 70 % при гидрофториде аммония и 60 % при фториде аммония.

Для достижения большей степени фторирования процесс необходимо проводить при интенсивном перемешивании для равномерного реагирования и увеличения поверхности взаимодействия компонентов сырья с фторирующим агентом.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), договор № 02.G25.31.0118.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман, А.Н. Вольфрам: учеб. пособие для вузов / А.Н. Зеликман, А.С. Никитин. – М.: Металлургия, — 1978. — 272 с.
2. Крысенко, Г.Ф. Гидрофторид аммония — перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья / Г.Ф. Крысенко, Д.Г.

Эпов, М.А. Медков // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. — 2011. — № 5 (159). — С. 75-80.

3. Панкова Ю. В. Исследование взаимодействия шеелита с бифторидом аммония / Ю. В. Панкова, Д. С. Филатов, С. Н. Чегринцев // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, Томск, 25-29 мая 2015 г.: в 2 т. — Томск: Изд-во ТПУ, 2015. — Т. 2. — С. 137-139.

4. Панкова Ю. В. Исследование взаимодействия ферберита с бифторидом аммония / Ю. В. Панкова, Д. С. Филатов, С. Н. Чегринцев // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва, Томск, 25-29 мая 2015 г.: в 2 т. — Томск: Изд-во ТПУ, 2015. — Т. 2. — С. 139-141.

5. Мельниченко, Е.В. Фторидная переработка редкометалльных руд дальнего востока / Е.В. Мельниченко. — Владивосток: Дальнаука, 2002. — 268 с.

6. Зеликман, А.Н. Аммонийно-фторидный способ разложения шеелитовых концентратов / А.Н. Зеликман, Н.Н. Раков, Фам Ким Динь // Цветные металлы. — 1982. № 3. — С. 53-55.

7. Зеликман, А.Н. Исследования аммонийно-фторидного способа получения паравольфрамата аммония / А.Н. Зеликман, Н.Н. Раков, С.Г. Корнеева // Цветные металлы. — 1975. № 9. — С. 47-49.

Дьяченко Александр Николаевич – д.т.н., профессор, проректор по НРИ ТПУ, г. Томск, e-mail: atom@tpu.ru

Крайденко Роман Иванович – д.х.н., зав. кафедрой ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, тел.: 8 (3822) 70-16-03, e-mail: kraydenko@tpu.ru

Чегринцев Сергей Николаевич. – инженер кафедры ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: chesen@tpu.ru

Киселёв Александр Дмитриевич – к.т.н., ассистент кафедры ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: hassem@mail.ru