

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.845

ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БЕРИЛЛИЯ ИЗ ФЕНАКИТ-БЕРТРАНДИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Л.Н. Малютин, И.В. Петлин

На сегодняшний момент одним из критериев развитой современной химической промышленности и металлургии является производство редких металлов и изделий из них. Для передовых мировых экономик производство бериллийсодержащей продукции является стратегическим направлением дальнейшего развития. В настоящее время на территории Российской Федерации отсутствуют предприятия по переработке бериллийсодержащего сырья, в то же время Россия занимает лидирующие позиции по запасам бериллия. Наиболее перспективным российским бериллиевым месторождением является Ермаковское месторождение (среднее содержание BeO 1,00 %). В основном российское бериллиевое сырье представлено флюорит-фенакит-берtrandитовыми метасоматитами. Из данных руд путем флотационного обогащения производят бериллиевый концентрат. Переработка подобных концентратов по промышленно освоенной сернокислотной технологии осложнена рядом факторов. Целью исследования являлось установление возможности осуществления эффективной переработки высокофтористого бериллиевое сырье при помощи гидрофторида аммония. В работе представлены расчеты термодинамических и кинетических характеристик процесса гидрофторирования бериллиевое концентрата, отражены результаты проведения выщелачивания бериллия на лабораторной установке. Достигнута 99 %-ная степень вскрытия бериллия при 180 °С, избытке NH_4HF_2 , равном 10 %, в течение 60 мин.

Ключевые слова: бериллиевый концентрат, гидрофторид аммония, тетрафторобериллат аммония, фенакит, берtrandит, гидрофторирование, экзотермический эффект, диффузия выщелачивающего агента, энергия активации, барабанная вращающаяся печь.

ВВЕДЕНИЕ

Общее мировое потребление бериллия в пересчете на металл в 2015 году составило 310 тонн [1]. Основными производителями бериллиевой продукции являются США (компания Materion), Казахстан (АО «Ульбинский металлургический завод») и Китай (компания «Shi Kou Shan») [2]. В Российской Федерации отсутствуют предприятия по производству первичной бериллиевой продукции из минерального сырья – оксида и гидроксида бериллия, металлического бериллия. В тоже время на территории РФ сосредоточено 49,8 % мировых запасов бериллия [3]. Балансовые запасы бериллия учтены в 27 месторождениях и превышают мировые подтвержденные запасы, составляя от них 120,6 %. Наибольший экономический интерес представляет собой Ермаковское месторождение (среднее содержание BeO в руде составляет 1,00 %) [4]. Мощность данного месторождения оценивается в 1 394 тыс. тонн по балансовой руде, которая представлена в основном флюорит-фенакит-берtrandитовыми метасоматитами [5]. Переработка флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата (ФБК) по сернокислотной

схеме, реализованной в промышленности, затруднено несколькими факторами [2,6]:

1. Для разрушения кристаллической решетки силикатов и флюорита перед стадией сернокислотного выщелачивания необходимо проводить стадию предварительного высокотемпературного (1700 °С) сплавления концентрата с флюсами – содой, известняком. Введение щелочных флюсов приводит к повышению расхода серной кислоты, затрачиваемой помимо выщелачивания компонентов концентрата и для нейтрализации образующегося щелочного плава.

2. Фтор-ион, находящийся в минерале флюорите, после сплавления и выщелачивания серной кислотой переходит в водную фазу вместе с бериллием. На стадии осаждения $\text{Be}(\text{OH})_2$ фтор-ион препятствует полному выделению бериллия в фазу гидроксида, что приводит к увеличению потерь бериллия.

3. При взаимодействии высокофтористого сырья с серной кислотой образуется большое количество фторсодержащих газов, после улавливания которых образуется гексафторокремниевая кислота. Данный побочный продукт является токсичным отходом производства и не имеет дальнейшего применения

в технологической схеме серноокислотной переработки бериллиевых концентратов.

Целью работы являлась разработка способа переработки ФФБК, не требующего предварительной термической активации бериллиевого концентрата и направленного на получение фторсодержащих соединений бериллия, используемых для получения металлического бериллия.

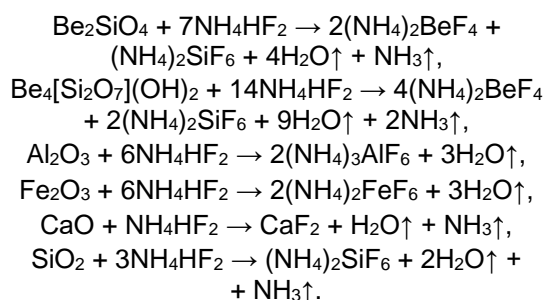
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основе разработанного фтороаммонийного выщелачивания бериллия заключается в сплавлении гидрофторида аммония (NH_4HF_2) с бериллиевым концентратом. В качестве объекта исследований был использован концентрат, произведенный методом флотационного обогащения из руд Ермаковского месторождения (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав исследуемого концентрата

Вещество	BeO	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ ; CaO
Содержание, % масс.	5,0	36,8	20,7	37,5

Основным компонентом концентрата является флюорит (CaF_2). Флюорит при гидрофторировании не реагирует с NH_4HF_2 . Бериллий в данном концентрате представлен двумя минералами: фенакитом ($\text{Be}_2(\text{SiO}_4)_2$) и берtrandитом ($\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$). В основе процесса гидрофторирования флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата (ФФБК) в расплаве NH_4HF_2 лежат реакции [2,7-9]:



Согласно термодинамическим расчетам, проведенным с использованием метода Темкина-Шварцмана, все компоненты концентрата (за исключением Fe_2O_3) взаимодействуют с NH_4HF_2 уже при комнатной температуре. Протекание прямой реакции гидрофторирования Fe_2O_3 инициируется при 157 °С.

В совокупности процесс гидрофторирования концентрата является экзотермическим. Суммарный тепловой эффект процесса составляет 16,40 кДж/кг при 157 °С (таблица 2).

Таблица 2 – Тепловые эффекты реакций гидрофторирования компонентов ФФБК при 157 °С

Компонент	Q _p , кДж/моль
Be ₂ SiO ₄	-55,82
Be ₄ [Si ₂ O ₇](OH) ₂	-117,79
Al ₂ O ₃	391,59
Fe ₂ O ₃	-202,89
CaO	52,98
SiO ₂	95,04

Согласно рассчитанным значениям энергии Гиббса и константы равновесия в температурном интервале 25-450 °С процесс гидрофторирования флюорит-фенакит-берtrandитового концентрата является самопроизвольным (рисунок 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследований по выщелачиванию бериллия из концентрата с использованием стехиометрических количеств реагентов в температурном диапазоне 160-220 °С в статических условиях степень фторирования бериллия не превышала 85 %. При этом не наблюдалось явной зависимости степени реагирования от температуры. Лимитирующей стадией процесса является диффузия фторирующего агента сквозь слой продукта реакции.

Использование избыточного над стехиометрически необходимым количества гидрофторида аммония позволило повысить степень фторирования бериллия. Наилучший результат (степень фторирования, равная 99 %) зафиксирован при использовании 25 %-ного избытка NH_4HF_2 в температурном диапазоне 200-220 °С в течение 120 минут.

Определение кинетических характеристик гидрофторирования бериллиевой составляющей концентрата в расплаве гидрофторида аммония проводили в следующих условиях: исследуемый температурный диапазон – 160-200 °С, избыток NH_4HF_2 относительно стехиометрически необходимого количества – 25 %, время процесса – 120 минут.

ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БЕРИЛЛИЯ ИЗ ФЕНАКИТ-БЕРТРАНДИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ

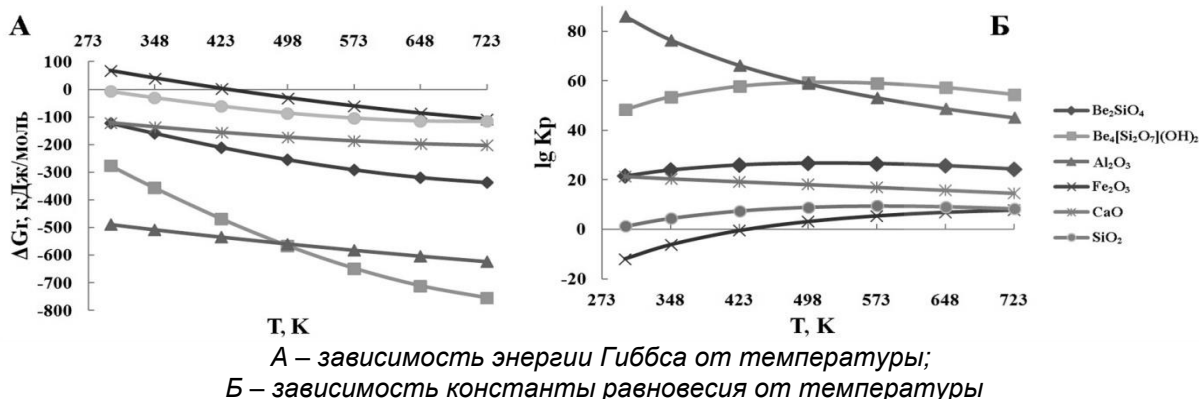


Рисунок 1 – Значения термодинамических функций процесса гидрофторирования компонентов ФФБК:

Исследования взаимодействия компонентов концентрата и гидрофторида аммония при температурах выше 200 °С не проводилось, так как уже при 180 °С степень фторирования бериллия составляла 97 % (рисунок 2). Доверительная вероятность полученных измерений составляет 0,95.

Для определения констант скоростей химических реакций при различных температурах была проведена линейаризация кривых зависимости степень реагирования от времени. Кривые при различных температурах линейаризуются по уравнению Яндера. Данное уравнение описывает кинетику реакций твердофазного синтеза равновеликих сферических зерен при параболическом законе роста слоя продукта. Зависимость степени реагирования от времени для процесса получена с использованием значения константы скорости и энергии активации, подставленных в уравнение Аррениуса:

$$\alpha = 1 - \left(1 - \sqrt{4,67 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{16031}{RT}\right) \cdot t} \right)^3$$

Значение кажущейся энергии активации составило 16,03 кДж/моль. Процесс лимитирует диффузия фторирующего агента к поверхности реагирования сквозь растущий слой продуктов реакции. Для интенсификации процесса необходимо обеспечить постоянное обновление реакционной поверхности путем перемешивания реакционной смеси.

Процесс гидрофторирования бериллиевого концентрата провели в динамических условиях с использованием специально изготовленной лабораторной барабанной вращающейся печи (рисунок 3). На лабораторной установке был проведен ряд исследований по определению температурного режима, количества выщелачивающего реагента и времени реагирования, необходимого для наиболее полного выщелачивания бериллия (таблицы 3 и 4).

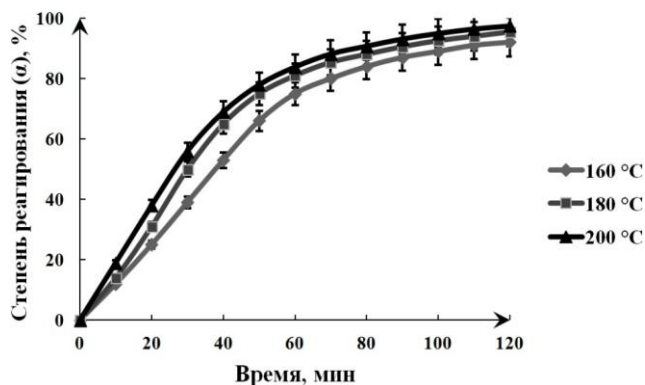
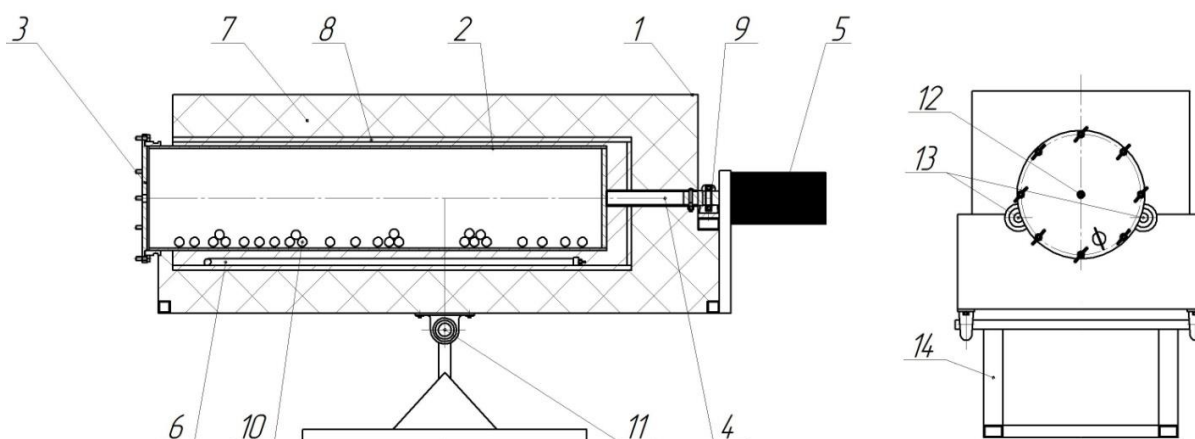


Рисунок 2 – Зависимость степени реагирования бериллиевой составляющей от времени при различных температурах



1 – корпус печи; 2 – реторта; 3 – крышка; 4 – вал; 5 – шаговый двигатель; 6 – электрические нагреватели; 7– теплоизоляция; 8 – асбестоцементный каркас; 9 – задняя опора; 10 – мелящие тела; 11 – опора печи; 12 – патрубок отвода газов; 13 – передние опоры реторты; 14 – опорная рама печи

Рисунок 3 – Барабанная вращающаяся печь фторирования

Таблица 3 – Определение степени реагирования бериллия при стехиометрическом соотношении реагентов

Температура, °С	Время, мин	Степень реагирования Be, %
160	60	91,4
	90	92,2
	120	93,5
180	60	97,3
	90	97,5
	120	97,3
200	60	96,7
	90	96,0
	120	95,8

Таблица 4 – Определение степени реагирования бериллия при 180 °С в зависимости от избытка NH₄HF₂

Избыток NH ₄ HF ₂ , %	Время, мин	Степень реагирования Be, %
10	60	99,4
	90	99,2
	120	99,0
20	60	99,4
	90	99,6
	120	99,6
30	60	99,4
	90	99,6
	120	99,8

Эксплуатация лабораторной установки для осуществления процесса гидрофторирования концентрата позволила реализовать

99 %-ное вскрытие бериллиевой составляющей при следующих условиях: температурный режим – 180 °С; время процесса – 60 мин; избыточное количество NH₄HF₂ относительно стехиометрически необходимого – 10 %. Постоянное перемешивание и истирание за счет движения мелящих шаров и вращения печи привело к интенсификации процесса и уменьшению избытка фторирующего реагента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований было установлено, что при гидрофторировании флюорит-фенакит-берtrandитового в расплаве NH₄HF₂ степень вскрытия бериллия составляет 97-99 % без предварительной термической активации концентрата. Процесс гидрофторирования является экзотермическим: рассчитанный суммарный тепловой эффект составляет 16,40 кДж/кг при 157 °С. Значение рассчитанной энергии активации процесса гидрофторирования составило 16,03 кДж/моль. Процесс лимитирует диффузия фторирующего агента к поверхности реагирования сквозь растущий слой продуктов реакции. Для интенсификации процесса необходимо постоянное обновление реакционной поверхности путем перемешивания реакционной смеси. При проведении процесса в динамическом режиме на лабораторной барабанной вращающейся печи степень вскрытия бериллиевой составляющей составила 99 % при 180 °С, избытке NH₄HF₂, равном 10 %, и времени – 60 мин.

ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БЕРИЛЛИЯ ИЗ ФЕНАКИТ-БЕРТРАНДИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ

Работа проводилась в рамках Государственного контракта с Министерством промышленности и торговли РФ № 13411.0924800.05.022 от 18.11.2013 г. на выполнение научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы «Разработка промышленной технологии переработки руд редких металлов по программе БЕРЛИТ (бериллий, литий) для получения редких металлов высокой чистоты».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaskula, B.W. Mineral Commodity Summaries 2016. U.S. Geological Survey/ B.W. Jaskula – Reston, Virginia. – 2016. – P. 34-35.
2. Dyachenko, A.N. The Research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Solution Purification Effectiveness [Electronic resource] / A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, I.V. Petlin, L.N. Maluyutin // Procedia Engineering. — 2016. — Vol. 152 : Oil and Gas Engineering (OGE-2016) . — P. 51-58.
3. ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»). Полезные ископаемые. Месторождения редких, цветных металлов и нерудного сырья. URL: <http://vims-geo.ru/3819-2/polezny-e-iskopaemy-e/sector-redkih-tsvetny-h-metallov-i-nerudnogo-sy-r-ya/berilij/> (дата обращения: 28.06.2017).
4. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Бериллиевые руды. Утверждены распоряжением Министерства природных ресурсов Российской Федерации от 05.06.2007 г. № 37-р. – М.: 2007. – С. 5-10.
5. Корпорация «Металлы Восточной Сибири». Горнорудный сектор. Ермаковское месторождение.

URL: <http://www.mbc-corp.com/activity/gorsector/ermak/index.wbp> (дата обращения 28.06.2017).

6. Самойлов, В.И. Методы совместной переработки фенакита, бертрандита и берилла в гидрометаллургии бериллия/ В.И. Самойлов, А.Н. Борсук – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс. – 2006. – С. 12-20.
7. Thorat, D.D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride/ D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy // Hydrometallurgy. – 2011. – № 109. – P. 18-22.
8. Zaki, E.E. Extraction equilibrium of beryllium and aluminium and recovery of beryllium from Egyptian beryl solution using CYANEX 921/ E.E. Zaki, Z.H. Ismail, J.A. Daoud, H.F. Aly. // Hydrometallurgy. – 2005. – № 80. – P. 221-231.
9. Andreev, A.A. Fluorination of beryllium concentrates with ammonium fluorides/ A.A. Andreev, A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – V. 81. – № 2 – P. 178-182.

Дьяченко Александр Николаевич, д.т.н., профессор кафедры ХТРЭ ФТИ ТПУ, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: atom@tpu.ru.

Крайденко Роман Иванович, д.х.н., зав. кафедрой ХТРЭ ФТИ ТПУ, Россия г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: kraydenko@tpu.ru.

Малютин Лев Николаевич, инженер кафедры ХТРЭ ФТИ ТПУ, Россия г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: prof_1990@mail.ru.

Петлин Илья Владимирович, к.т.н., старший преподаватель кафедры ХТРЭ ФТИ ТПУ, Россия г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050, e-mail: petliniv@tpu.ru.