

重溶水解法制备高纯氧化铍试验研究

张佳宇, 牛玉清, 叶开凯, 曹笑豪, 康毛毛, 李荣亮

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要:针对高氟铍矿提铍过程中, 利用所得 BeSO_4 溶液制备氢氧化铍时存在杂质较高问题, 研究了采用重溶水解法处理高 Fe、Al 杂质的粗氢氧化铍沉淀, 考察了粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀方式、NaOH 用量、重溶温度对粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 重溶效果的影响。结果表明: 采用重溶水解法能使 Be 与 SO_4^{2-} 高效分离, 大幅降低产品中 Fe、Al 含量; 将所得纯度较高 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 进行焙烧可制备符合工业标准的高纯 BeO 产品。

关键词: 氢氧化铍; 高纯氧化铍; 重溶水解法; 氢氧化钠; 氨水; 制备

中图分类号: TF824 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)03-0309-05

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.013

铍及铍合金因具有密度低、硬度高、强度大、热性能好、易加工等优点, 广泛应用于电子电器, 航空航天, 武器制造等行业^[1-4], 具有广阔的应用市场和前景。目前, 我国铍工业的主要原料为绿柱石, 冶炼工艺为改进德古萨法。但随着先进制造业的不断发展和绿柱石资源的日益短缺, 其他类型铍资源的开发日益受到关注。新疆白杨河矿床探明铍资源储量为 5.2 万 t, 是亚洲最大的羟硅铍石型铍矿床, 其主要矿种为高氟铍矿, 具有很大的开发价值^[5]。

改进德古萨法对于绿柱石的处理虽已取得较为满意的效果, 但无法满足高氟铍矿的开发需求^[6-7], 为此, 研究人员提出了铍原矿浮选、精矿硫酸焙烧除氟—水浸、铁矾法除 Fe、Al、树脂吸附提铍的工艺流程^[8]。该工艺可在提铍的同时获得高浓度 BeSO_4 溶液, 但因采用硫酸化焙烧易导致 BeSO_4 溶液中引入大量铁、铝杂质, 进而造成常规沉淀法制备 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 时出现产品杂质超标问题。

目前, 制备 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的主要除杂方法有洗涤法、钡盐共沉淀法、重溶水解法、离子吸附法^[9]等。其中, 洗涤法简单易操作, 但效果略差; 钡盐共沉淀法和离子交换法可有效去除 SO_4^{2-} , 但对金属离子去除效果较差; 重溶水解法是将初次沉淀所得

粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 再次溶于 NaOH 溶液中, 然后通入 CO_2 水解沉淀再次得氢氧化铍, 该法可有效去除溶液中的 SO_4^{2-} , 同时对其他金属离子杂质也有一定去除能力^[10-12]。因此, 试验研究了采用重溶水解法处理某高杂质 BeSO_4 溶液制备高纯 $\text{Be}(\text{OH})_2$, 再经过焙烧制备符合工业氧化铍行业标准(YS/T 572—2007)的 BeO 产品。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

试验原料: 某铍矿精矿进行硫酸化焙烧—水浸, 浸出液经铁矾法除 Fe、Al, 再经离子吸附法提铍后所得 BeSO_4 溶液, pH 约 1.14。其与绿柱石浸出液组成对比见表 1。

试验试剂: NaOH(分析纯)、15% 氨水、 CO_2 (工业级)、蒸馏水。

表 1 试验用铍溶液与绿柱石浸出液主要组成对比 g/L

溶液	Be ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	K ⁺
试验用含铍溶液	12.84	0.41	0.54	12.33
常规铍矿浸出液	12.77	0.002	0.000 2	0.000 5

收稿日期: 2024-01-24

第一作者简介: 张佳宇(1996—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为核燃料循环。

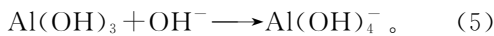
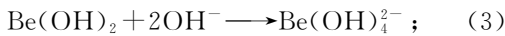
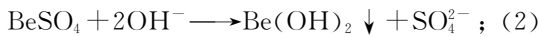
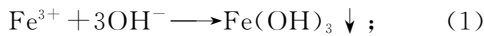
通信作者简介: 牛玉清(1967—), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为铍纯化转化、核燃料循环。

1.2 试验设备

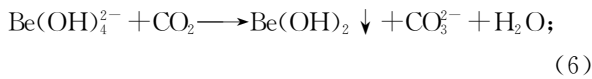
IEKA 电磁搅拌器(德国 IEKA),热重分析仪(梅特勒托利多 TGA2),电热恒温干燥箱(上海林频),精密天平(梅特勒托利多),偏光显微镜(Zeiss Axioscope A1)。

1.3 试验原理

试验用 BeSO₄ 溶液中主要金属杂质为 Fe³⁺、Al³⁺。BeSO₄ 溶液中加入 NaOH, Fe³⁺ 会转化为 Fe(OH)₃ 沉淀进入固相,继续加入 NaOH,由于 Be(OH)₂、Al(OH)₃ 为两性氢氧化物,因此会转化为 Na₂Be(OH)₄、NaAl(OH)₄ 溶液,从而实现 Fe³⁺ 的分离去除。主要化学反应如下:

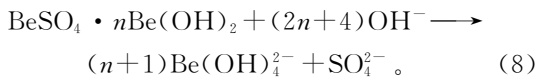


Be(OH)₄²⁻、Al(OH)₄⁻ 与 CO₂ 反应后水解重新生成 Be(OH)₂,主要化学反应如下:



根据 Al(OH)₃ 溶解度随温度升高而升高的特性,通过沸水制浆洗涤方式可去除铝^[13]。

Be(OH)₂ 中的 SO₄²⁻ 存在两种可能形式:一种是 SO₄²⁻ 吸附在 Be(OH)₂ 表面,通过洗涤即可去除;另一种是以碱式硫酸铍形式存在,包括 BeSO₄ · 2Be(OH)₂ · 2H₂O、BeSO₄ · 4Be(OH)₂ · H₂O、BeSO₄ · 5Be(OH)₂ · 3H₂O 等多种形式。将碱式硫酸铍溶于 NaOH 溶液可将碱式硫酸铍转化为 Be(OH)₂。反应原理如下:



1.4 试验方法

1)粗 Be(OH)₂ 沉淀试验:取 25 mL 含铍溶液,分别采用直接沉淀法、沉淀老化法和沸腾沉淀法制备粗 Be(OH)₂ 沉淀:

(1)直接沉淀法。温度 20 °C,搅拌速度 300 r/min,逐滴加入氨水调节 pH 至 8,过滤,滤饼用 200 mL 100 °C 蒸馏水洗涤 3 次,滤渣烘干后,分析 Be(OH)₂ 含量;

(2)沉淀老化法。温度 20 °C,搅拌速度 300 r/min,逐滴加入氨水调节 pH 至 8,继续搅拌、老化 24 h,过滤,滤饼用 200 mL 100 °C 蒸馏水洗涤 3 次,滤渣烘干后,分析 Be(OH)₂ 含量;

(3)沸腾沉淀法。先将溶液煮沸,搅拌速度 300 r/min,待出现 Be(OH)₂ 晶体后,逐滴加入氨水调节 pH 至 8,保持溶液沸腾,过滤,滤饼用 200 mL 100 °C 蒸馏水洗涤 3 次,滤渣烘干后,分析 Be(OH)₂ 含量。

2)粗 Be(OH)₂ 重溶试验:室温下,将粗 Be(OH)₂ 与 NaOH 按照不同质量比溶于水,记录 Be(OH)₂ 的溶解时间与溶解率。改变溶解温度,记录 Be(OH)₂ 溶解时间。

3)水解试验:制备 Be(OH)₄²⁻ 饱和溶液,向溶液中通入 CO₂,控制 pH = 6 水解制备 Be(OH)₂,过滤,滤饼沸水制浆洗涤 3 次,滤饼烘干后分析杂质含量。

4)热重分析试验:准确称取 8.5 mg 水解所得 Be(OH)₂,置于热重分析仪中,考察不同温度下 Be(OH)₂ 失水情况,并对焙烧产物进行杂质分析。

2 试验结果与讨论

2.1 沉淀方法对粗氢氧化铍沉淀效果的影响

将采用直接沉淀法、沉淀老化法、沸腾沉淀法所制粗氢氧化铍分别于 100 °C 下烘干并进行纯度分析,结果见表 2。不同沉淀方法的沉淀物质量对比结果如图 1 所示。

表 2 3 种沉淀物纯度分析结果

方法	形态	沉淀物中 ω(Be(OH) ₂)/%
直接沉淀法	胶状无定形	45.77
沉淀老化法	细小结晶体	46.43
沸腾沉淀法	大颗粒晶体	60.20

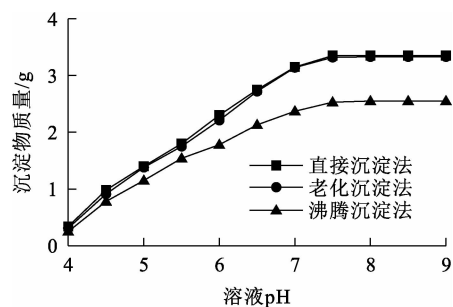


图 1 沉淀方法对沉淀物质量的影响

由表 2 看出:原液中 Be 含量相同情况下,采用沸腾沉淀法所得沉淀物中 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 质量分数最高,为 60.20%,比其他 2 种沉淀方式高 15% 左右。由图 1 看出:适宜 pH 条件下,采用沸腾沉淀法所得沉淀物质量虽最小,但其中 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 质量分数最大。这是因为在溶液尚未沸腾时加入氨水,会生成无定形的胶状 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀,沉淀形态为 $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,该形态沉淀会吸附包裹大量杂质;同时因其呈胶状沉淀,在常温下也很难

返溶吸附,即使在沉淀完成后继续搅拌 24 h,所得 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 粒度仍较细,但在煮沸状态下不断搅拌,前期沉淀产生的大量晶核会返溶吸附,使晶粒快速长大,从而得到形态较好的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ ^[14]。考虑到沸腾沉淀法的 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀率最高,杂质含量最少,因此选择沸腾沉淀法所得粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 进行后续试验。

沸腾沉淀法所得粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 杂质分析结果见表 3,显微镜照片如图 2 所示。

表 3 粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的主要杂质分析结果

SO_3	K_2O	Cl	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	F	CaO	Na_2O
18.67	0.87	0.39	0.038	0.874	0.069 3	0.206	0.591	0.041 9	0.304

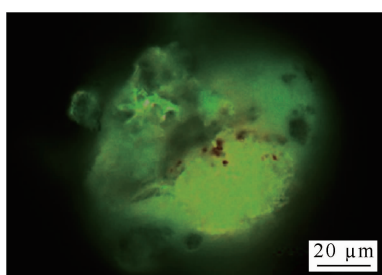


图 2 粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 的显微镜照片

由表 3 看出:经 100 °C 蒸馏水洗涤 3 次后,粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 中主要杂质为 SO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,因此判断,图 2 中 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 晶体上吸附的黄色杂质应为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;经多次洗涤沉淀物中 SO_3 质量分数仍高达 18.67%,说明产品中的 SO_4^{2-} 无法通过洗涤

有效除去,残留的 SO_4^{2-} 会影响 BeO 产品中铍含量指标。结合试验原理分析认为:沉淀物中的 Be 主要以碱式硫酸铍与 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 形式存在;而 Al 质量分数降至 0.038%(按 Al_2O_3 计),说明沸水洗涤可以除去大部分 Al。

2.2 粗氢氧化铍的重溶

2.2.1 NaOH 与粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 质量比对重溶效果的影响

取 6 个烧杯,分别加入 50 mL 蒸馏水,之后再分别加入 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 g NaOH,待 NaOH 完全溶解后,向各烧杯中分别加入 1 g 粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$,在搅拌速度 300 r/min 下搅拌 1 h,NaOH 与粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 质量比与粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 溶解率、溶解时间之间的关系如图 3 所示。

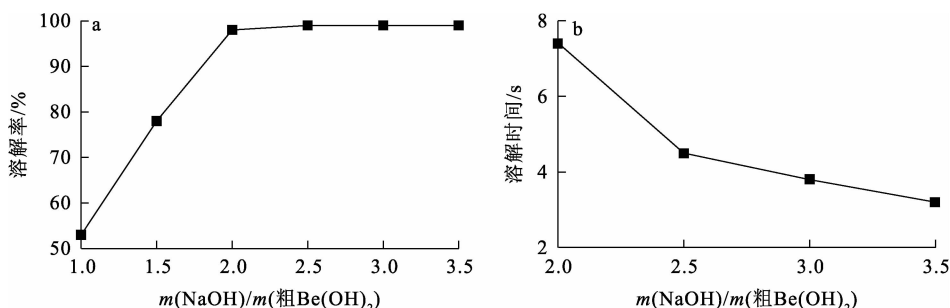


图 3 $m(\text{NaOH})/m(\text{粗 Be}(\text{OH})_2)$ 与粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 溶解率(a)、溶解时间(b)之间的关系

由图 3(a) 看出:随 $m(\text{NaOH})/m(\text{粗 Be}(\text{OH})_2)$ 增大,沉淀物溶解率逐渐升高; $m(\text{NaOH})/m(\text{粗 Be}(\text{OH})_2) = 2.0$ 时,铍沉淀物溶解率已接近 100%,因此,选择 $m(\text{NaOH})/$

$m(\text{粗 Be}(\text{OH})_2) > 2.0$ 较为适宜。由图 3(b) 看出: $m(\text{NaOH})/m(\text{粗 Be}(\text{OH})_2) > 2.5$ 后,溶解时间变短,说明此时 $m(\text{NaOH})/m(\text{粗 Be}(\text{OH})_2)$ 对溶解时间的影响降低。结合各 $m(\text{NaOH})/m(\text{粗$

Be(OH)₂比值下,总体溶解时间均较短,仅为几秒,因此,选取较少的氢氧化钠用量即可。

2.2.2 温度对粗氢氧化铍重溶效果的影响

取4个烧杯,分别加入2 g NaOH和50 mL蒸馏水,之后再加入1 g Be(OH)₂,在搅拌速度300 r/min下搅拌1 min,溶解温度与溶解时间之间的关系如图4所示。

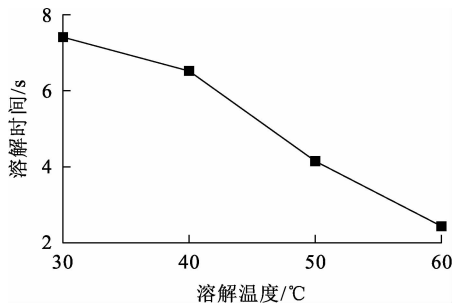


图4 温度与溶解时间之间的关系

由图4看出,温度对粗Be(OH)₂溶解时间影响很大:随温度升高,粗Be(OH)₂溶解时间大幅缩短;温度升至60 °C时,粗Be(OH)₂在3 s内即可完全溶解,较30 °C时缩短50%以上。

2.3 铍酸钠的水解

向NaOH饱和溶液中加入过量粗制Be(OH)₂,在搅拌速度300 r/min条件下搅拌10 min后过滤,得Be(OH)₂²⁻饱和溶液。将Be(OH)₂²⁻饱和溶液加热至沸腾,通入CO₂并持续搅拌至溶液pH=6,过滤,滤饼按液固体积质量比1:10加入沸腾蒸馏水洗涤后于100 °C下烘干并对沉淀物中杂质进行分析。结果见表4。

表4 重溶水解后所得Be(OH)₂的杂质成分 %

SO ₄ ²⁻	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO
0.002	0.002 1	0.116	0.004 0	0.005 1	0.017 8	0.013

由表4看出:经过重溶水解后所得沉淀物中SO₄²⁻大幅下降,说明BeSO₄·2Be(OH)₂·2H₂O、BeSO₄·4Be(OH)₂·H₂O、BeSO₄·5Be(OH)₂·3H₂O等形式的碱式硫酸铍基本转变为Be(OH)₂,SO₄²⁻得到有效去除,并且沉淀物中的Fe通过重溶水解也可得到有效去除。

2.4 Be(OH)₂焙烧制备高纯氧化铍

在200~1 000 °C范围内,以50 °C升温梯度

升温,每一次升温后稳定0.5 h,之后进行下一次升温。将8.5 mg提纯后Be(OH)₂置于热重分析仪中进行分析,所得Be(OH)₂失重曲线如图5所示。

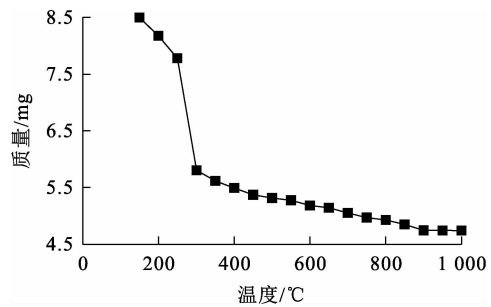


图5 Be(OH)₂煅烧失重曲线

由图5看出,所得沉淀物质量在200~300 °C范围内快速降低,并得到无水Be(OH)₂;温度超过300 °C后,Be(OH)₂分解为BeO,随Be(OH)₂含量下降,分解速度逐渐减慢;温度高于850 °C时,沉淀物质量逐渐趋于稳定,说明Be(OH)₂完全转化为BeO。所制备氧化铍产品的主要成分见表5。

表5 氧化铍的主要成分

元素	产品中BeO质量分数/%	工业氧化铍标准中BeO质量分数/%
BeO	99.57	>95
SO ₄ ²⁻	0.003	
Al ₂ O ₃	0.004	<1.0
SiO ₂	0.209	<0.5
Fe ₂ O ₃	0.007	<0.5
P ₂ O ₅	0.009	<0.2
CaO	0.034	<0.2
MgO	0.023	<0.5

由表5看出,煅烧所得氧化铍产品纯度为99.57%。结合表4可知,重溶水解法对Al³⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻离子去除效果很好,杂质含量均能满足工业氧化铍行业标准(YS/T 572—2007)要求。

3 结论

1)采用重溶水解法处理高杂质含铍溶液是可行的,将BeSO₄溶液煮沸,加氨水调整pH至8可

制备粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$;粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 加入其质量 2 倍以上的 NaOH 常温下溶解后,通入 CO_2 调整 pH 至 6 左右,水解制备 $\text{Be}(\text{OH})_2$,沸水洗涤除 Al 可得高质量 $\text{Be}(\text{OH})_2$;850 °C 下焙烧即可制得符合标准的氧化铍产品。

2)采用沸腾沉淀法通过促进晶核反溶吸附能使晶体快速成长,从而改善粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 结晶过程,获得较大颗粒粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$,降低杂质含量,实现粗 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 纯度的大幅提升。采用重溶水解法既能实现 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ 的高效分离,大幅降低产品中 Fe 含量,又能实现碱式硫酸铍向 $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ 的转变, $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ 经水解可转变为固态 $\text{Be}(\text{OH})_2$,进而使 Be 与 SO_4^{2-} 高效分离。该法利用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 溶解度随温度的变化差异,通过沸水制浆洗涤能实现少量 Al 的去除。

该工艺流程可为我国大量羟硅铍石资源的开发提供一条新途径,具有较大推广价值。但目前相关研究还处于实验室阶段,下一步还须开展较大规模现场试验以提高技术成熟度,为绿柱石型铍资源的补充、替代开发做好技术储备与支撑。

参考文献:

[1] 李笑,刘志中,王涛,等.铍及铍铝合金的研究及发展[C]//中国机械工程学会,铸造行业生产力促进中心.2021 中国铸造活动周论文集.[出版地不详]:[出版者不详],2021:

66-71.

- [2] 郑莉芳,刘新宇,鲍帅平,等.稀有金属铍的性能研究进展[J].稀有金属,2023,47(2):292-302.
- [3] 叶开凯,苏学斌,张佳宇,等.二次沉淀法深度处理工艺废水中的铍试验研究[J].湿法冶金,2023,42(3):302-305.
- [4] ROTHMAN A J. Beryllium oxide utilized in nuclear reactors; Part I application history, thermal properties, mechanical properties, corrosion behavior and fabrication methods[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2022, 54 (12): 4393-4411.
- [5] 邓伟,颜世强,谭洪旗,等.我国铍矿资源概况及选矿技术研究现状[J].矿产综合利用,2023(1):148-154.
- [6] 梁飞,赵汀,王登红,等.中国铍资源供需预测与发展战略[J].中国矿业,2018,27(11):6-10.
- [7] 李建康,邹天人,王登红,等.中国铍矿成矿规律[J].矿床地质,2017,36(4):951-978.
- [8] 叶开凯,苏学斌,梁耕宇,等.从铍浮选尾矿中回收铍的工艺研究[J].铀矿冶,2023,42(2):34-38.
- [9] 燕云程.纳米氢氧化铝的制备[J].广东化工,2021,48(21):54.
- [10] 李宏,谭秀民,张秀峰,等.铍资源现状及其选冶技术进展[J].有色金属科学与工程,2022,13(4):44-53.
- [11] 全俊.碱溶水解法生产工业氧化铍新工艺研究[J].稀有金属与硬质合金,2012,40(2):15-18.
- [12] 李中,王清良,李乾,等.氢氧化铍中硫酸根去除试验研究[J].矿冶工程,2014,34(4):83-86.
- [13] 孟令利.氢氧化铝在苛性碱中溶解动力学研究[J].轻金属,2012(9):23-27.
- [14] 朱新明,李春雷.浅谈氢氧化铍的沉淀[J].新疆有色金属,2007,105(增刊1):86-87.

Preparation of High Purity Beryllium Oxide by Resolubility Hydrolysis Method

ZHANG Jiayu, NIU Yuqing, YE Kaikai, CAO Xiaohao, KANG Maomao, LI Rongliang

(Beijing Research Institute of Chemical Industry and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: In order to solve the problem of high impurity in the preparation of beryllium hydroxide by BeSO_4 solution in the process of uranium extraction from high fluoride uranium-beryllium ore, the precipitation of crude beryllium hydroxide with high Fe and Al impurities was studied by resolubility hydrolysis method. The effects of precipitation method of crude $\text{Be}(\text{OH})_2$, the amount of NaOH and resolubility temperature on the resolubility of crude $\text{Be}(\text{OH})_2$ were investigated. The results show that Be and SO_4^{2-} can be separated efficiently by resolubility hydrolysis method, and the content of Fe and Al in the product can be greatly reduced. The high purity BeO products can be prepared by roasting the obtained high purity $\text{Be}(\text{OH})_2$ which meets the industrial standard.

Key words: beryllium hydroxide; high purity beryllium oxide; resolubility hydrolysis method; sodium hydroxide; ammonia water; preparation