

试验研究

引文格式:申耀宗,郭培民,孔令兵,等. HF-BeF₂ 体系中 MnF₂ 的溶解机理[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(6): 155-161.

SHEN Yaorong, GUO Peimin, KONG Lingbing, et al. Dissolution mechanism of MnF₂ in the HF-BeF₂ system[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(6): 155-161.

HF-BeF₂ 体系中 MnF₂ 的溶解机理

申耀宗^{1,2}, 郭培民^{1,2}, 孔令兵^{1,2}, 王磊^{1,2}, 郭庆³, 曾志彦³, 谢奕斌³

(1. 钢铁研究总院有限公司 先进钢铁流程及材料国家重点实验室, 北京 100081;

2. 钢研晟华科技股份有限公司, 北京 100081; 3. 五矿矿业股份有限公司, 湖南 衡阳 421513)

[摘要] 低温解离铍矿+物理纯化含铍化合物是目前铍冶炼提纯的新工艺,其利用氟化物溶解度差异进行物理纯化,实现杂质的高效分离。锰元素作为铍矿中的主要杂质之一,目前文献中关于 MnF₂ 溶解规律的描述并不多,本文针对铍矿冶炼中含锰氟化物的除杂过程,研究了 MnF₂ 在 H₂O 体系和 H₂O-HF 体系的溶解行为,得到以下主要结论。MnF₂ 在水中溶解度低且随温度升高而下降, HF 存在时可形成 H₂MnF₄, 使溶解度略有提高, MnF₂ 理论值为 0.69 g/100 g (实测 0.78 g/100 g), 溶解后主要以离子形态存在; 在含 BeF₂ 的 H₂O-HF 体系中, BeF₂ 溶解度较高, 但因平衡常数较小, 溶液中同时存在 BeF₂ 和 H₂BeF₄, H₂BeF₄ 浓度受温度与 HF 浓度调控; 在 BeF₂-MnF₂-H₂O-HF 体系中, HF 和 MnF₂ 同时可以提供 F⁻ 形成 BeF₄²⁻, HF 和 MnF₂ 同时可以提供 F⁻ 与 BeF₂ 配位形成 BeF₄²⁻, 进而与 Mn²⁺ 结合生成难溶的 MnBeF₄ 促进杂质去除, 未结合的配位离子则以 H₂BeF₄ 形式留在溶液中。

[关键词] 铍冶炼; 低温解离; 物理纯化; BeF₂; 氢氟酸; MnF₂; 溶解度; 杂质脱除

[中图分类号] TF801; TF824 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)06-0155-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.015

铍金属具有弹性模量高、密度小及热导性强等特性,是一种重要的战略资源,被广泛应用于航空航天、核工业及国防安全领域^[1-3]。随着新兴科技领域的快速发展及国防安全的需要,铍的优越特性越来越被重视,因此,行业对铍产品的纯度有了更高的要求^[4-6]。

目前,绿柱石和羟硅铍石作为铍矿石的主要来源已经实现了规模化的应用^[7-8]。其中,对于绿柱

石中铍的提取,主流方法是采用电炉高温煅烧已经调配好的绿柱石和 CaO,再通过硫酸浸出得到含铍溶液,然后利用化学沉淀的特性脱除杂质,进而制备各类铍产品^[9-12]。但是在传统硫酸法铍冶炼体系中,除了 CaSO₄ 表现为微溶特性,大部分通过液固分离得到的产物,包括 MnSO₄, 都为可溶物,无法利用溶解度的差异实现 BeSO₄ 和杂质的直接分离。因此,本团队以 HF 体系为研究背景,提出了低温解离铍矿+物理纯化含铍化合物的提铍新工艺。新工艺为氟化物体系,产物 AlF₃、FeF₃、MnF₂ 等主要杂质产物都为微溶或不溶物,可以利用物理纯化实现杂质的高效分离,进而为制备高纯度铍产品提供新思路。锰元素作为铍矿中的主要杂质之一,文献中关于 MnF₂ 溶解规律的描述并不多,因此需要系统分析 MnF₂ 的溶解规律,为氟化物体系下的铍冶金新

[收稿日期] 2025-04-29

[第一作者] 申耀宗(1996—),男,博士生,铍矿绿色冶金。

[通信作者] 孔令兵(1987—),男,副高级工程师,从事炼铁新技术及铍绿色冶金新技术研究。

[基金项目] 国家重点研发计划“铍矿冶炼过程解离与除杂机理研究”(2021YFC2902301);国家重点研发计划“多元铍溶液分离提纯工艺与装备研究”(2021YFC2902302)。

方法提供有效的理论支撑。

本文基于团队所提出的低温解离铍矿 + 物理纯化含铍化合物的提铍新工艺,通过实验和理论相结合,研究了 MnF_2 在不同体系中的溶解规律,为铍冶金新工艺及含铍溶液的纯化提供了理论依据,也为高纯铍产品的制备提供了源头上的理论方案。

1 材料和方法

1.1 工艺流程及原料组成

低温解离铍矿 + 物理纯化含铍化合物的提铍新工艺,流程如图 1 所示。绿柱石经过研磨后与氢氟酸在反应釜中反应,反应后的浸出液经过液固分离可分别得到含铍溶液和浸出渣,浸出渣为 AlF_3 、 FeF_3 、 MnF_2 等氟化物;依次对含铍溶液进行蒸发脱除氢氟酸及氟硅酸的混合物、低温煅烧破坏络合酸结构、常温溶解实现物理纯化等处理工序,可得到纯 BeF_2 溶液;最后,通过调节氟铍比及氨水加入量便可得到氢氧化铍和氟铍酸铵等铍产品。而在绿柱石原矿中,锰杂质是除了硅、铝、铁以外的主要杂质之一,根据表 1 中绿柱石矿中的主要成分数据,原矿中

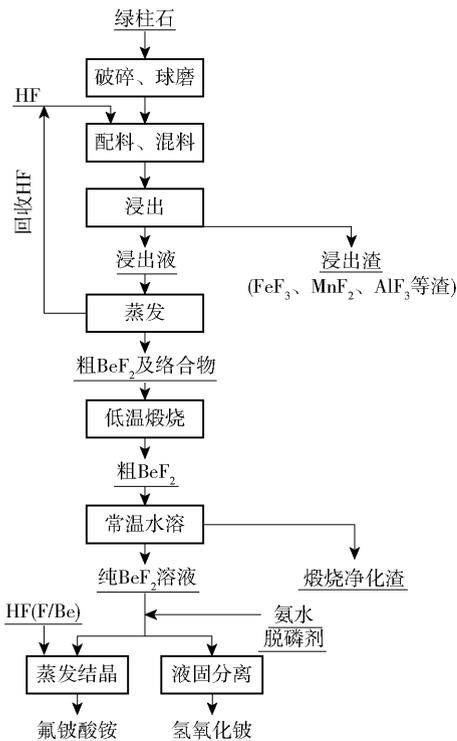


图 1 氢氟酸解离铍矿工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of beryllium ore dissociation by hydrofluoric acid

MnO 含量有 0.32%,虽然属于微量杂质,但为了制备高纯铍产品,仍然需要对绿柱石和氢氟酸反应产物中的主要氟化物溶解特性进行解析。其中,在本工艺纯化过程中的常温水溶环节,所得溶液 pH 值已接近中性,所以此刻氢氟酸浓度对除杂效果已没有影响,所以,本文重点研究氢氟酸体系和水体系下 MnF_2 的溶解行为,其中氢氟酸浓度为低浓度配比,接近实际工艺纯化过程。

表 1 绿柱石矿主要成分(质量比)

Table 1 Main components of beryl ore (mass percent) %

成分	BeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	P	F
含量	10.81	66.44	19.54	1.72	0.32	0.15	0.038

1.2 实验原理

利用氟化物的溶解度特性实现氟化物杂质的物理纯化,根据前期探讨的溶解度规律为研究方向^[13-16],在不考虑同离子效应的前提下,假设 MnF_2 的溶解度为 x g/100 g, BeF_2 的溶解度为 y g/100 g,则 BeF_2 的理论纯度可表达为式(1)。

$$100\% - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{y + \sum_{i=1}^n x_i} \times 100\% \quad (1)$$

当 MnF_2 的溶解度为 0.5 g/100 g, BeF_2 的溶解度为 117.5 g/100 g^[17] 时, BeF_2 的理论纯度可以达到 99.6%,满足高纯铍产品制备要求。

1.3 实验设备及方法

本实验采用可以实现等转速振荡的水浴恒温振荡器,水浴加热为 9 ~ 10 h,实验平台如图 2 所示,其中,实验涉及的主要设备与试剂列于表 2。

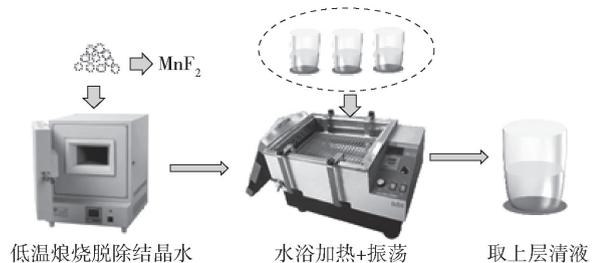


图 2 MnF_2 溶解实验平台

Fig. 2 Experimental platform for the dissolution of MnF_2

表2 实验设备及试剂明细表

Table 2 Breakdown of experimental equipment and reagents

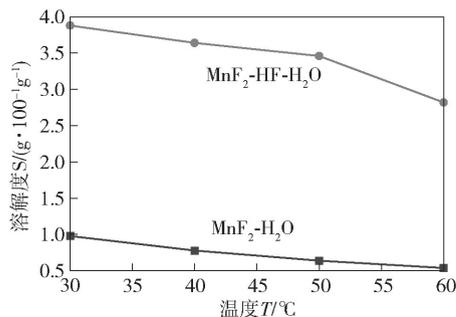
设备与试剂名称	设备与试剂型号	设备与试剂厂商
水浴恒温振荡器	SHA-BA	金坛恒丰仪器制造有限公司
高温箱式马弗炉	BR-14S-8	博纳热窑炉有限公司
MnF ₂	M823850-99.99%	MACKLIN 麦克林
氢氟酸	H811354-500ml	MACKLIN 麦克林

将干燥后的 MnF₂ 样品放置于配制好的溶液中,在振荡环境中进行水浴加热,对比 MnF₂ 样品在 H₂O 体系和一定浓度 HF 体系下的溶解度情况,依次选择不同的温度(30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃)开展实验,并在加热完毕后连续两次取上层清液进行分析,如果检测误差 ≤ 5%,可将其作为平衡浓度,进而求得 MnF₂ 在不同体系下的溶解度。

2 结果与讨论

2.1 MnF₂ 的溶解实验

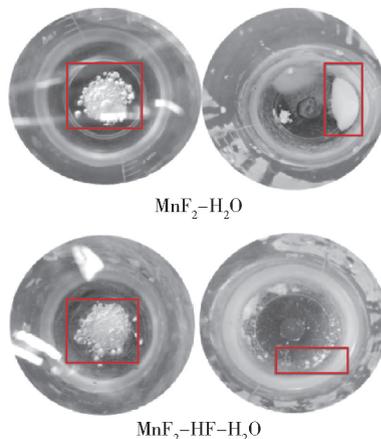
不同体系下 MnF₂ 的溶解度变化情况见图 3。

图3 MnF₂ 的溶解度随温度的变化趋势Fig. 3 Solubility trend of MnF₂ as a function of temperature

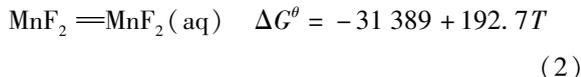
根据图 3 可知,在 H₂O 体系中, MnF₂ 的溶解度很低,在 0.5 ~ 1.0 (g/100 g) 范围波动,在 HF 体系下, MnF₂ 的溶解度有所提升,可以认为 MnF₂ 和体系中存在的氢氟酸发生了反应,会形成 H₂MnF₄, 提高了 MnF₂ 的溶解度。

以此为基础,为了验证数据的准确性,实验以常温(25 ℃)为例,分别取 6 g MnF₂ 样品放置于 100 g 水和一定浓度的氢氟酸溶液中进行溶解,待到溶解充分后,液固分离并将得到的固体干燥,重量分别为 4.18 g(H₂O 体系)和 1.03 g(HF-H₂O 体系)(图

4), HF 体系中的 MnF₂ 明显减少,而 H₂O 体系中的 MnF₂ 减少不明显,说明 MnF₂ 在 HF 体系中的溶解度要高于在 H₂O 体系中的溶解度。

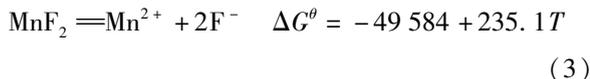
图4 不同体系下的 MnF₂ 反应现象Fig. 4 MnF₂ reaction phenomena in different systems

从热力学角度分析,根据前文研究,40 ℃时, MnF₂ 的溶解度为 0.78 (g/100 g),相当于 0.084 mol/L,当 MnF₂ 以分子形式溶解在溶液中时,热力学表达式可以表示为式(2)。



此时,当反应温度为 40 ℃时,平衡常数为 1×10^{-5} ,即可认为 MnF₂ 的溶解量(以分子形式溶解)为 1×10^{-5} mol/L,溶解量很小,可忽略不计。

当 MnF₂ 以离子形式溶解在溶液中时,热力学表达式可以表示为式(3)和(4)。



$$a_{\text{Mn}^{2+}}^3 = \frac{K}{4} = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta G^\theta}{RT}\right)}{4} \quad (4)$$

当反应温度为 40 ℃时,平衡常数为 9.9×10^{-5} , $a_{\text{Mn}^{2+}} = 0.029$,活度系数为 $0.029/0.084 \approx 0.35$ 。

对于 MF₂ 型的强电解质,活度系数可按照式(5)求解^[18-20]。

$$\gamma = -0.094 - 0.476 \lg c - 0.0535 (\lg c)^2 \quad (5)$$

由此可得 MnF₂ 的浓度与活度关系,见图 5,根据热力学可以得到溶解度的活度值,再利用图 5 就可找到对应活度值的浓度。

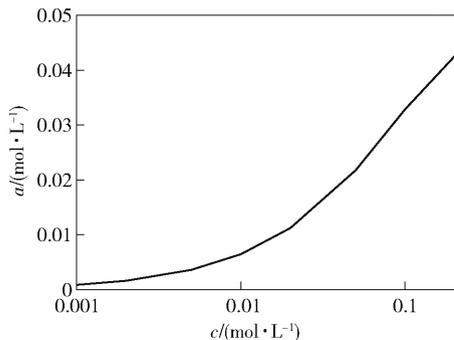


图5 MnF₂ 浓度与活度的对应关系

Fig. 5 Correspondence between MnF₂ concentration and activity

根据所得浓度,计算 MnF₂ 的理论溶解度结果如表 3 所示。其中,理论溶解度与水体系中的实验值相近,具有一定的参考意义。

表 3 MnF₂ 溶解度/(g·100⁻¹·g⁻¹)

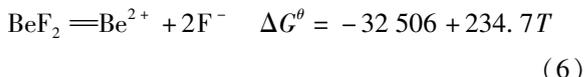
Table 3 MnF₂ solubility/(g·100⁻¹·g⁻¹)

温度/°C	25	30	40	50	60
理论溶解度	1.12	0.94	0.69	0.52	0.41
实验溶解度	1.03	0.98	0.78	0.64	0.54

2.2 含铍体系中的 MnF₂ 溶解度机理

2.2.1 含铍体系中的溶解行为

根据相关文献^[17,21]及研究可知,BeF₂ 具有很高的溶解度。如果 BeF₂ 以离子态溶于水时,会存在式(6)反应。

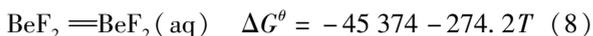


由于分解常数小,假定活度系数为 1,则 F⁻ 浓度表达为式(7)。

$$c_{(\text{F}^-)} = 2c_{(\text{Be}^{2+})} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{\exp\left(\frac{-\Delta G^\theta}{RT}\right)}{4}} \quad (7)$$

根据表达式,结合图 6 中趋势可以得知,c_(F⁻) 很低,可认为 BeF₂ 在水中不发生电离,属于弱电解质。因此,可以判断 BeF₂ 的高溶解度不是靠离子解离,而是 BeF₂ 分子溶入溶液中而呈现出来的。

假设溶液中 BeF₂ 为分子形式存在,其反应可表示为式(8)。



在 300 K 条件下,计算得到平衡常数 K =

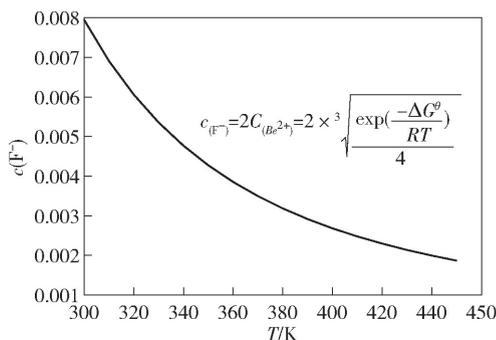
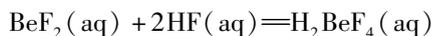


图 6 BeF₂ 分解出来的氟离子浓度与温度关系

Fig. 6 Concentration of fluoride ions from the decomposition of BeF₂ as a function of temperature

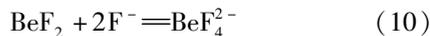
1.91 × 10²²,这个平衡常数很大,如果仅考虑热力学活度,BeF₂ 可无限溶于水。由于测试条件所限,现在所测得的 BeF₂ 最大溶解度可达到 117.5 g/100 g^[17,21]。

当体系中有 HF 时,会存在式(9)反应。



$$\Delta G^\theta = 121\,200 - 349.3T \quad (9)$$

假设反应前 HF 浓度为 c,平衡时生成的氟铍酸浓度为 x,BeF₂ 在溶液中的浓度为 a,则 HF 还剩下 c - 2x,BeF₂ 还剩下 a - x,反应以离子形式可表示为式(10)。



平衡常数 K 可表示为式(11)。

$$K = \frac{\gamma_1 x}{\gamma_2 (a - x) [\gamma_0 (c - 2x)]^2} \quad (11)$$

根据热力学研究^[13],将 γ₀ ≈ 0.1,γ₁ = 0.585 - 0.152lgx 代入式(11),可得式(12)。

$$\frac{(0.585 - 0.152\lg x)x}{\gamma_2 (a - x) (0.1(c - 2x))^2} = K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\theta}{RT}\right) \quad (12)$$

整理可得式(13)。

$$\gamma_2 (a - x) = \frac{(0.585 - 0.152\lg x)x}{K(0.1(c - 2x))^2} \quad (13)$$

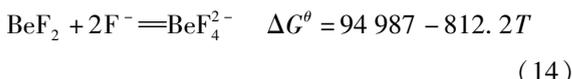
当 T = 373 K 时,K = 18.7,由于 K 不大,因此溶液中既存在 BeF₂,也存在 H₂BeF₄,H₂BeF₄ 的浓度数据取决于实际条件,包括温度、HF 浓度等。

2.2.2 BeF₂ - MnF₂ - H₂O 体系

MnF₂ 在溶液中以离子形式溶解度要高于 BeF₂。以室温为例,Mn²⁺ 的浓度为 0.12 mol/L,F⁻

浓度达到 0.24 mol/L, 而 BeF₂ 解离产生的 F⁻ 浓度只有 0.007 mol/L^[18-20], 仅是 MnF₂ 本身产生的 F⁻ 浓度的 2.9%, 考虑到本身热力学数据的误差, 可以忽略 BeF₂ 产生的 F⁻ 对 MnF₂ 溶解度的影响。但是 MnF₂ 产生的 F⁻ 会影响 BeF₂, 使其生成 BeF₄²⁻ 配位离子。

根据式(3)、(4)及前文所述, 当温度为 40 °C 时, 活度系数约为 0.35。因此 MnF₂ 溶液提供了 0.168 mol 的 F⁻, 产生的 F⁻ 会与 BeF₂ 发生式(14)反应。



将 F⁻ 的活度代入 BeF₂ + 2F⁻ = BeF₄²⁻ 反应式中, 得到式(15)。

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{a_{\text{BeF}_4^{2-}}}{a_{\text{F}^-}^2} \quad (15)$$

当温度为 40 °C 时, $\Delta G^\theta = 94\,987 - 812.2 \times (40 + 273) = -159\,232$ J, 将 $a_{\text{F}^-} = 0.059$ 代入, 得到式(16)。

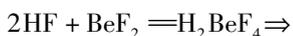
$$\Delta G = -159\,232 + 2\,519.1 \ln \frac{a_{\text{BeF}_4^{2-}}}{0.059^2} = -144\,973 + 2\,519.1 \ln a_{\text{BeF}_4^{2-}} \quad (16)$$

如使上述反应进行, 仅需 $\Delta G < 0$ 即可, 即 $a_{\text{BeF}_4^{2-}} < 9.8 \times 10^{24}$ mol/L, 由此看出, 这个反应在溶液中进行。

因此, 如果在 BeF₂ 溶液中存在 MnF₂, MnF₂ 就会产生 F⁻ 与 BeF₂ 结合, 形成强电解质型的配位离子 BeF₄²⁻。

2.2.3 HF-BeF₂-MnF₂-H₂O 体系溶解规律

本体系中 HF 和 MnF₂ 都可以提供 F⁻, 从而和 BeF₂ 反应产生 BeF₄²⁻。其中, F⁻ 具体来源于哪种物质, 还要根据 HF 浓度和 MnF₂ 浓度的具体数值而定。假设 BeF₂ 从二者中的其一获得了 F⁻ 生成 BeF₄²⁻, 此时 BeF₄²⁻ 在溶液中需要和阳离子结合, 所以可以与 Mn²⁺ 形成溶解度更低的 MnBeF₄^[17, 21], 最终表达的反应形式见式(17)和(18)。



如果 BeF₄²⁻ 和 Mn²⁺ 反应形成 MnBeF₄ 后还有剩余, 则会以 H₂BeF₄ 形式留在溶液内。而针对

Mn²⁺, 根据前文研究, 其本身溶解度不高, 60 °C 时, 饱和溶解度约为 0.41 g/100 g, 特别是 Mn²⁺ 和 BeF₄²⁻ 生成配合物 MnBeF₄, 进一步降低了 MnF₂ 的溶解度。除此之外, 在 BeF₄²⁻ 过剩状态, 会进一步抑制 MnBeF₄ 解离成 Mn²⁺, 也就是 BeF₄²⁻ 产生的同离子效应。MnBeF₄ 受到 BeF₄²⁻ 的解离度表达为式(19)。

$$x_1 = \frac{x_0^2}{c_{\text{BeF}_4^{2-}}} \quad (19)$$

式中: x_1 为 MnBeF₄ 受到 BeF₄²⁻ 的解离度; x_0 为 MnBeF₄ 在水中的饱和溶解度。

根据式(19), 在 HF 过剩 50% 的状态, $c_{\text{BeF}_4^{2-}} = 2.2$ mol/L, 而 MnBeF₄ 在水中的饱和溶解度约为 0.007 mol/L^[17, 21], 则 MnBeF₄ 受 BeF₄²⁻ 的影响解离度仅为 2.23×10^{-5} mol/L, 折成溶解度为 3.12×10^{-4} (g/100 g)。因此溶液中存在 BeF₄²⁻ 对降低杂质很有帮助。

3 结论

本文针对铍矿冶炼中含锰氟化物的除杂过程, 以 HF 体系为研究背景, 探讨了含锰化合物在铍冶炼纯化过程中的溶解规律, 得出以下主要结论。

1) MnF₂ 在水中的溶解度很低, 会随着温度的升高而降低, 在配加有一定浓度的 HF 体系中, MnF₂ 的溶解度会由于 H₂MnF₄ 的形成而有所提升; MnF₂ 的理论溶解度为 0.69 g/100 g (本文试验值为 0.78 g/100 g), 且主要以离子形式溶解, 本研究条件下分子形式溶解量可以忽略。

2) 当 H₂O-HF 体系中存在 BeF₂ 时, BeF₂ 溶解度很高, 由于平衡常数比较小, 溶液中既存在 BeF₂, 也存在 H₂BeF₄, H₂BeF₄ 的浓度数据取决于实际条件, 包括温度、HF 浓度等。

3) 在 BeF₂-MnF₂-H₂O 体系中, 由于 MnF₂ 以离子形式溶解在溶液中的程度要优于 BeF₂ 以离子形式的溶解程度, 因此, 在含铍体系中, MnF₂ 会产生 F⁻ 与 BeF₂ 结合, 形成强电解质型的配位离子 BeF₄²⁻。

4) 在 BeF₂-MnF₂-H₂O-HF 体系中, HF 和 MnF₂ 同时可以提供 F⁻ 形成 BeF₄²⁻, 还会和体系中的 Mn²⁺ 结合, 形成溶解度更低的 MnBeF₄, 有利于杂质的脱除, 剩余的配位离子会以 H₂BeF₄ 形式留在

溶液内。

[参考文献]

- [1] ZHONG Shan, HU Min, ZHANG Lishan, et al. Toxic metals and the risks of sludge from the treatment of wastewater from beryllium smelting[J]. Chemosphere, 2023, 326:138439 - 138441.
- [2] LI He, MABHIZA Tariro, NING Yadong, et al. Solvent extraction and recovery of beryllium from hydrochloric acid solution with naphthenic acid [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 331.
- [3] 苏玉成, 雷治武, 赵旭, 等. 铍矿浸出中和液室温循环沉淀工艺试验研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5):105 - 111.
SU Yucheng, LEI Zhiwu, ZHAO Xu, et al. Experimental study on room temperature circulating precipitation process of beryllium ore leaching neutralization liquid [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(5):105 - 111.
- [4] THOMAS M. KLAPÖTKE, STANISAW Cudziło, Waldemar A. Trzcziński, et al. Energy and blast performance of beryllium in a model thermobaric composition in comparison with aluminum and magnesium[J]. Defence Technology, 2024, 36:13 - 19.
- [5] TMIUR Asutomu. Purity determination of high-purity BeO using gravimetric analysis with stepwise conversions of weighing form of Be[J]. Talanta Open, 2024, 91:307 - 309.
- [6] TIAN Qinghua, WANG chao, LI hao, et al. Extracting beryllium from beryllium fluoride by magnesiothermic reduction [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2024, 55(3):1668 - 1679.
- [7] 耿志强, 黄红军, 孙伟. 某羟硅铍石矿中浮选富集含铍矿物的试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4):54 - 56, 60.
GENG Zhiqiang, HUANG Hongjun, SUN Wei. Experimental study on flotation enrichment of beryllium-containing minerals in a hydroxysilicon beryllium ore [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(4):54 - 56 + 60.
- [8] 王娴. 热液金刚石压腔在铍矿物结晶实验中的应用研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
WANG Xian. Research on the application of hydrothermal diamond pressure chamber in beryllium mineral crystallization experiments [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017.
- [9] 武用. 含锂铍的萤石矿尾矿中锂铍高效提取新工艺[D]. 长沙: 湘潭大学, 2020.
WU Yong. A new process for efficient extraction of lithium and beryllium from fluorite mine tailings containing lithium and beryllium [D]. Changsha: Xiangtan University, 2020.
- [10] 邓超翰. 一种从含锂的金绿宝石型铍矿中提取锂铍的工艺 [D]. 长沙: 湘潭大学, 2018.
DENG Chaohan. A process for extracting lithium-beryllium from lithium-bearing gold emerald-type beryllium ore [D]. Changsha: Xiangtan University, 2018.
- [11] BORSUK AN, AMELINA GN, ZHERIN II, et al. Study of the thermal method for removing fluorine from products of sulfuric acid leaching of beryllium ores at UMP JSC [J]. Procedia Chem, 2014, 11:113 - 118.
- [12] BORSUK AN, ZHERIN II, AMELINA GN, et al. Fluorine distribution during thermal treatment of sulfuric acid leaching products of complex beryllium raw materials at JSC UMP [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, 135(1):12 - 15.
- [13] 申耀宗, 郭培民, 王磊, 等. 氢氟酸解离铍矿新路线中氧化物杂质的浸出热力学 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(10):42 - 48.
SHEN Yaozong, GUO Peimin, WANG Lei, et al. Leaching thermodynamics of oxide impurities in a new route of beryllium ore dissociation by hydrofluoric acid [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(10):42 - 48.
- [14] 申耀宗, 郭培民, 王磊, 等. HF 体系中 AlF_3 杂质的溶解度与纯化机理 [J/OL]. 化工进展, 2024:1 - 9.
SHEN Yaozong, GUO Peimin, WANG Lei, et al. Solubility and purification mechanism of AlF_3 impurities in HF system [J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024:1 - 9.
- [15] 郭培民, 王磊, 孔令兵, 等. 一种从含氟化铍混合物中提纯制备氟铍化铵的方法: 北京市, CN112794343B [P]. 2022 - 12 - 16.
GUO Peimin, WANG Lei, KONG Lingbing, et al. A method for the purification and preparation of ammonium beryllium fluoride from beryllium fluoride-containing mixtures: Beijing, CN112794343B [P]. 2022 - 12 - 16.
- [16] 郭培民, 赵沛, 王磊, 等. 一种从绿柱石中浸出铍的方法: 北京市, CN112322893A [P]. 2021 - 02 - 05.
GUO Peimin, ZHAO Pei, WANG Lei, et al. A method for leaching beryllium from beryl: Beijing, CN112322893A [P]. 2021 - 02 - 05.
- [17] 稀有金属手册编辑委员会. 稀有金属手册. 下 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008:67 - 102.
Editorial Board of the Handbook of Rare Metals. Handbook of rare metals. Next [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008:67 - 102.
- [18] D A EVEREST. The Chemistry of Beryllium [M]. Netherlands: Elsevier Publishing Company, 1964.
- [19] 蒋蔚蔚. 新型鳞石英型氧化物的合成以及掺杂诱导的结构变化 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018:31 - 46.
JIANG Fuwei. Synthesis of novel lepidolite-type oxides and doping-induced structural changes [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018:31 - 46.
- [20] 郭培民, 赵沛. 冶金资源高效利用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
GUO Peimin, ZHAO Pei. Efficient Utilization of Metallurgical Resources [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [21] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册. 无机卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:102 - 153.

LIU Guangqi, MA Lianxiang, LIU Jie. Handbook of Physical Properties Data for Chemistry and Chemical Industry. Inorganic

Volume [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 102 - 153.

Dissolution mechanism of MnF₂ in the HF-BeF₂ system

SHEN Yaozong^{1,2}, GUO Peimin^{1,2}, KONG Lingbing^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, GUO Qing³, ZENG Zhiyan³, XIE Yibin³

(1. The State Key Laboratory for Advanced Iron and Steel Processes and Products,

Central Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Beijing 100081, China;

2. CISRI Sunward Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China;

3. China Minmetals Beryllium Co., Ltd., Hengyang 421513, China)

Abstract: In the novel beryllium extraction process, which involves low-temperature dissociation of beryllium ore followed by physical purification of beryllium-containing compounds, the physical purification step is achieved by exploiting differences in the solubility of fluorides, thereby enabling efficient separation of impurities. As one of the main impurities in beryllium ore, manganese and the dissolution behavior of MnF₂ have received relatively little attention in previous studies. This work systematically investigates the dissolution characteristics of MnF₂ in both H₂O and H₂O-HF systems during the removal of manganese-containing fluorides in beryllium ore smelting. The following key conclusions were obtained. MnF₂ exhibits low solubility in water, and its solubility decreases with increasing temperature. In the presence of HF, it reacts to form soluble H₂MnF₄, resulting in a slight increase in solubility. The theoretical solubility of MnF₂ is 0.69 g/100 g, while the experimentally measured value is 0.78 g/100 g. After dissolution, it exists predominantly in ionic form. In the H₂O-HF system containing BeF₂, BeF₂ demonstrates relatively high solubility. However, owing to its small equilibrium constant, both BeF₂ and H₂BeF₄ coexist in the solution, and the concentration of H₂BeF₄ is governed by both temperature and HF concentration. HF and MnF₂ simultaneously supply F⁻, which coordinate with BeF₂ to form BeF₄²⁻. This complex subsequently combines with Mn²⁺ to produce insoluble MnBeF₄, thereby facilitating the removal of impurities. Unbound coordinating ions remain in solution as H₂BeF₄.

Key words: beryllium smelting; low-temperature dissociation; physical purification; BeF₂; hydrofluoric acid; MnF₂; solubility; impurity removal

中国五矿首席技术专家王炯辉获得李四光地质科学奖野外奖

日前,李四光地质科学基金会公布了第十九次李四光地质科学奖获奖者名单,中国五矿首席技术专家王炯辉获得李四光地质科学奖野外奖。

在新一轮找矿突破战略行动中,王炯辉创新提出南岭陆内伸展覆盖区全温度域成矿模式,揭示南岭高分异花岗岩与稀有金属富集机制,连续在中国五矿老矿山边深部取得重大找矿突破,新探获铅锌金银钨萤石等矿产达到大型规模,有力推进中国五矿中东部矿区“增储上产”工作。王炯辉是“新技术矿产”战略理念的提出者和实践者,创新“小矿成大矿”资源获取思路,通过“先整合后勘探”为中国五矿获得世界级云山石墨矿,带领团队建成绿色智能石墨矿山和石墨深加工产业链,研发出 99.999 95% 超高纯石墨;主持完成国家重点研发计划、国家科技支撑计划、国家“1025”科技专项等科技攻关项目。

(资料来源:中国有色金属报)